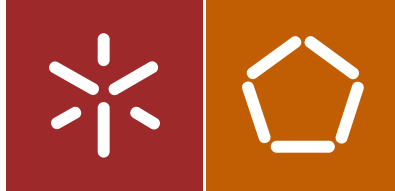


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Verónica Catarina Silva de Freitas

Nanocompósitos Polibutileno Tereftalato /
Nanotubos de Carbono: Influência das
condições de processamento na dispersão e
propriedades



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Verónica Catarina Silva de Freitas

Nanocompósitos Polibutileno Tereftalato /
Nanotubos de Carbono: Influência das
condições de processamento na dispersão e
propriedades

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efectuado sob a orientação de
Professora Doutora Maria Conceição Paiva
Professor Doutor José António Covas

DECLARAÇÃO

Nome: Verónica Catarina Silva de Freitas

Endereço eletrónico: catarina_s_freitas@hotmail.com Telefone: 914331170

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 13947902

Título da dissertação: Nanocompósitos Polibutileno Tereftalato / Nanotubos de Carbono: Influência das condições de processamento na dispersão e propriedades.

Orientadores:

Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

Professor Doutor José António Covas

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado:

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:



Agradecimentos

Esta dissertação só foi possível realizar com o apoio e participação de algumas pessoas. Assim, às pessoas que estiveram sempre presentes ao longo deste tempo quero expressar a minha gratidão.

Aos meus orientadores, Professora Maria Conceição Paiva e Professor José António Covas, por me proporcionarem a realização deste projeto de investigação, por todo o acompanhamento e também por toda a ajuda e aconselhamento prestado ao longo do trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros pela sua ajuda prestada, em particular ao Sr. João Paulo pelo tempo que dispensou no auxílio do processamento e ao Engenheiro Maurício por toda a disponibilidade na explicação do funcionamento de algumas técnicas.

À Doutora Raquel Santos por toda a simpatia e ajuda na realização dos testes elétricos.

Aos meus pais, Lurdes e Amândio, pela constante presença, incentivo, confiança e paciência que demonstraram ao longo do meu percurso académico.

Aos meus irmãos, Natália e Pedro, por me terem apoiado incondicionalmente em todos os aspetos.

Ao Miguel por todo o otimismo que me transmitiu, incentivo e por ter acreditado sempre em mim.

À Andreia por toda ajuda, força e amizade acima de tudo.

A todos um sincero e grande obrigada!



Resumo

O principal objetivo do presente trabalho é a preparação de nanocompósitos de PBT e CNT com condutividade elétrica através de mistura por fusão, assim como o estudo da dispersão dos CNT no nanocompósito e avaliação das propriedades finais. Para tal, prepararam-se nanocompósitos de matriz polimérica de PBT reforçados com 0,5, 1,5 e 3% (em massa) de CNT não funcionalizados e 3% (em massa) de CNT funcionalizados, utilizando uma mini-extrusora de duplos fusos co-rotativos com duas configurações distintas de parafusos. A partir deste processo recolheram-se amostras ao longo da extrusora e amostras em forma de filamento.

Estudou-se a estabilidade térmica dos nanocompósitos através de ensaios de TGA e ainda foi realizado um estudo sobre o efeito da incorporação de CNT na matriz polimérica e efeito da funcionalização a partir de ensaios morfológicos, elétricos, térmicos e mecânicos. Também se procedeu à análise da evolução da dispersão de CNT com a configuração do parafuso por ensaios morfológicos e elétricos.

Os resultados mostraram que a adição de CNT pode levar à estabilização da matriz resultando numa melhoria da estabilidade térmica. Foi possível observar um aumento do número e áreas de aglomerados de CNT à medida que se aumenta a sua incorporação na matriz. A presença de CNT induziu um aumento da condutividade elétrica e das propriedades mecânicas dos nanocompósitos. A funcionalização dos CNT via ciclo-adição dipolar 1,3 não contribuiu para um aumento da dispersão. No entanto, através da análise dos resultados obtidos por SEM verificou-se que os nanocompósitos com 3 wt% CNTf e 3 wt% CNT obtidos pelas duas configurações possuíam CNT bem dispersos na matriz e ainda uma boa adesão com a mesma. A nível mecânico a funcionalização melhorou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Foi possível observar uma evolução da dispersão longo da extrusora e após extrusão. A configuração 2 levou a um aumento da dispersão de CNT relativamente à configuração 1. Os nanocompósitos das zonas ao longo do parafuso apresentaram maiores valores de condutividade elétrica, mostrando que maiores aglomerados e menor dispersão de CNT levam a uma condução mais eficaz de eletrões.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Nanotubos de Carbono, PBT, extrusão duplo-fuso, dispersão.



Abstract

The main objective of this study is the preparation by melt mixing of Polybutylene Terephthalate (PBT) /carbon nanotubes (CNT) nanocomposites possessing electrical conductivity. For this purpose, PBT was mixed with 0.5, 1.5 and 3% (by weight) of as-received CNT and with 3% w/w of functionalized CNT using a mini co-rotating twin screw extruder with two different screw configurations. During these experiments, samples were collected along the extruder and from the filaments.

The thermal stability of the nanocomposites was assessed by TGA. The effect of the incorporation of CNT and functionalized CNT was studied in terms of morphology, electrical, thermal and mechanical properties. Moreover, the evolution of the dispersion of the CNTs along the screw was monitored.

The results showed that the addition of the CNT can improve the thermal stability of the matrix. It was possible to observe an increase in the number of areas of the CNT agglomerates with the increase of their incorporation in the matrix. Higher levels of incorporation of CNT increased the electrical conductivity and the mechanical properties of the nanocomposites. Although the functionalization of CNT via dipolar cycloaddition 1.3 did not contribute to an increase of dispersion, an improvement of the mechanical properties was observed. The two configurations produced nanocomposites with different dispersion levels. An evolution of dispersion along the extruder was measured. Concurrently, the those samples exhibiting larger agglomerates showed higher electrical conductivity values.

Keywords: nanocomposites, carbon nanotubes, PBT, twin screw extrusion, dispersion.



ÍNDICE

Agradecimentos.....	v
Resumo	vii
Abstract.....	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xiii
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas	xviii
Capítulo I - Introdução.....	1
1. Enquadramento.....	3
2. Objetivos e planeamento do trabalho.....	4
3. Organização da Dissertação	5
Capítulo II- Revisão Bibliográfica	7
1. Polibutileno Tereftalato.....	9
2. Nanotubos de Carbono	10
2.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono.....	14
3. Nanocompósitos poliméricos	16
Capítulo III- Parte Experimental.....	21
1. Materiais	23
2. Processamento.....	24
2.1 Preparação dos nanocompósitos por extrusão	24
2.2 Preparação dos discos por moldação por compressão	27
3. Caracterização dos materiais	28
3.1 Medição do Índice de Fluidez (MFI)	28
3.2 Termogravimetria (TGA)	28
3.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	29
3.4 Microscopia Ótica.....	31



3.5	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	32
3.6	Medição das propriedades elétricas	32
3.7	Ensaio mecânico.....	33
Capítulo IV - Apresentação e Discussão dos Resultados		35
1.	Análise da estabilidade térmica dos nanocompósitos e avaliação da percentagem de reforço incorporado	37
2.	Efeito da incorporação de CNT na matriz polimérica	41
2.1	Morfologia dos nanocompósitos com CNT não modificados	41
2.2	Propriedades elétricas dos nanocompósitos	47
2.3	Propriedades térmicas e caracterização estrutural	49
2.4	Propriedades mecânicas dos nanocompósitos	55
3.	Efeito da funcionalização dos nanotubos de carbono	59
3.1	Morfologia dos nanocompósitos.....	59
3.2	Propriedades elétricas dos nanocompósitos	67
3.3	Propriedades térmicas e caracterização estrutural	68
3.4	Propriedades mecânicas dos nanocompósitos	73
4.	Evolução da dispersão de CNT ao longo do parafuso	76
4.1	Morfologia dos nanocompósitos.....	76
4.2	Propriedades elétricas dos nanocompósitos	84
Capítulo V- Conclusões.....		89
Propostas para trabalhos futuros		93
Referências Bibliográficas.....		95
Anexos.....		107



Lista de Símbolos e Abreviaturas

CNT- Nanotubos de Carbono
CNTf- Nanotubos de Carbono funcionalizados
MWCNT- Nanotubos de Carbono de Parede Multipla
SWCNT- Nanotubos de Carbono de Parede Simples
PBT- Polibutileno Tereftalato
wt%- Percentagem em massa
PC- Policarbonato
PP- Polipropileno
LLDPE- Polietileno de baixa densidade
PA66- Poliamida 66
PA12- Poliamida 12
PEEK- Poli (éter-éter-cetona)
MFI- Índice de Fluidez
TGA- Termogravimetria
DSC- Calorimetria diferencial de varrimento
 X_c - Grau de cristalinidade
 T_f - Temperatura de fusão
 T_g - Temperatura de transição vítrea
 T_c - Tempertura de cristalização
 ΔH_c - Entalpia de cristalização
 ΔH_f - Entalpia de fusão
 ΔH_f^0 - Entalpia de fusão da amostra 100% cristalina
 \emptyset - Fração mássica
R- Resistência
 ρ - Resistividade Volumétrica
 σ - Condutividade elétrica
A - Área



d- Distância entre eletrodos

SEM- Microscopia Eletrônica de Varrimento



Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura química do PBT	9
Figura 2. Representação esquemática da estrutura de um nanotubo de carbono	11
Figura 3. Estruturas de CNT: a) CNT de paredes simples (SWCNT), b) CNT de parede múltipla (MWCNT)	12
Figura 4. Três formas de enrolar as folhas de grafeno- a) Armchair, b) Zig-zag e c) Quiral	12
Figura 5. Funcionalização da superfície dos CNT pela reação de cicloadição 1, 3	15
Figura 6. Miniextrusora de duplo-fuso co-rotativa	24
Figura 7. Representação esquemática do doseador, cilindro e localização das válvulas de colheitas de amostras a) Configuração 1 b) Configuração 2.....	25
Figura 8. Placa utilizada para a produção dos discos por moldação por compressão	27
Figura 9. Curvas de degradação do PBT e nanocompósitos.....	37
Figura 10. Curvas da derivada da massa em função da temperatura do PBT e nanocompósitos	38
Figura 11. Análise morfológica dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2 (ampliação 20 x 2.5)	42
Figura 12. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos configuração 1	44
Figura 13. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos com 3 wt% CNT da fieira da configuração 1 e 2	44
Figura 14. Análise morfológica dos discos dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2 (ampliação 20 x 2.5)	46
Figura 15. Condutividade elétrica do PBT e dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2.....	48
Figura 16. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 1ºaquecimento do PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	50
Figura 17. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao arrefecimento do PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	51
Figura 18. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 2ºarrefecimento do PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	52



Figura 19. Curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	56
Figura 20. a) Módulo de Young b) tensão de rotura para os nanocompósitos com 0.5, 1.5 e 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	57
Figura 21. Deformação de rotura para os nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	58
Figura 22. Análise morfológica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2 (ampliação 20 x 2.5)	60
Figura 23. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2	62
Figura 24. Análise morfológica dos discos dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2 (ampliação 20 x 2.5)	63
Figura 25. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNT da configuração 1	65
Figura 26. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNTf da configuração 1	65
Figura 27. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNT da configuração 2	66
Figura 28. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNTf da configuração 2	66
Figura 29. Condutividade elétrica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2	67
Figura 30. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 1º aquecimento dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2	69
Figura 31. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao arrefecimento dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2	70
Figura 32. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 2º aquecimento dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2	71
Figura 33. Curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2	74



Figura 34. a) Tensão de rotura b) Deformação de rotura para os nanocompósitos 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	75
Figura 35. Módulo de Young para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	76
Figura 36. Análise morfológica dos nanocompósitos configuração 1 (ampliação 20 x 2.5)	77
.....	78
Figura 37. Análise morfológica dos nanocompósitos configuração 2 (ampliação 20 x 2.5)	80
Figura 38. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos da com 3 wt% CNT da configuração 2	82
.....	83
Figura 39. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos com 3 wt% CNTf da configuração 2	83
Figura 40. Condutividade elétrica dos nanocompósitos configuração 1	84
Figura 41. Condutividade elétrica dos nanocompósitos da configuração 2	85



Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades do PBT	10
Tabela 2. Propriedades CNT	14
Tabela 3. Principais propriedades dos CNT individuais	23
Tabela 4. Composição dos materiais processados.....	23
Tabela 5. Condições de processamento	26
Tabela 6. Condições utilizadas no ensaio de MFI.....	28
Tabela 7. Temperatura de degradação do PBT e nanocompósitos	39
Tabela 8. Percentagens reais de CNT nos nanocompósitos obtidos por TGA.....	40
Tabela 9. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados para os nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da (Configuração 1) e 3 wt% CNT (Configuração 2) obtidos após saída da fieira.	43
Tabela 10. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N) e área média de aglomerados (A_m) para os discos dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT (Configuração 1) e 3 wt% CNT (Configuração 2)	47
Tabela 11. Resultados da condutividade elétrica do PBT e dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	48
Tabela 12. Resultados de DSC obtidos para o 1º e 2º aquecimento para o PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT, preparados com a Configuração 1, e 3 wt% CNT, preparados com a Configuração 2	52
Tabela 13. Resultados obtidos através do ensaio de DSC do arrefecimento para o PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	53
Tabela 14. Resultados obtidos através do ensaio de tração para os nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2	56
Tabela 15. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNT f obtidos com a Configuração 1 e 2.	61



Tabela 16. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N) e área média de aglomerados (A_m) para os discos dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	64
Tabela 17. Resultados da condutividade elétrica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	68
Tabela 18. Resultados de DSC obtidos para o 1º e 2º aquecimento para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	71
Tabela 19. Resultados obtidos através do ensaio de DSC do arrefecimento para o PBT e nanocompósitos 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	72
Tabela 20. Resultados do ensaio de tração para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2.....	73
Tabela 21. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados, (N) área média de aglomerados (A_m) para os nanocompósito da configuração 1.....	78
Tabela 22. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados, área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos nanocompósito da configuração 2.	81
Tabela 23. Resultados condutividade elétrica dos nanocompósitos da configuração 1.....	85
Tabela 24. Resultados condutividade elétrica dos nanocompósitos da configuração 2.....	86
Tabela 25. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNT da configuração 1.....	Erro! Marcador não definido.
Tabela 26. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNTf da configuração 1.....	Erro! Marcador não definido.
Tabela 27. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNT da configuração 2.....	Erro! Marcador não definido.
Tabela 28. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNTf da configuração 2.....	Erro! Marcador não definido.

Capítulo I - Introdução



1. Enquadramento

Os nanocompósitos poliméricos são materiais constituídos por uma matriz polimérica à qual se juntam cargas inorgânicas com dimensões nanométricas. Estes materiais por, possuírem um dos seus componentes em escala nanométrica, podem apresentar propriedades únicas, distintas dos compósitos convencionais e dos seus constituintes [1].

Como tal, a produção e o estudo das propriedades dos nanocompósitos tem despertado grande interesse no campo das ciências de materiais, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócio.

Muitos tipos de nanocargas como nanoargilas, nanofibras e nanotubos de carbono têm sido utilizadas para reforçar matrizes poliméricas e formar nanocompósitos [2-7].

Os nanotubos de carbono (CNT) são nanoestruturas formadas por uma ou várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica [8]. Os CNT apresentam-se como sendo reforços adequados para a produção de nanocompósitos poliméricos devido à sua elevada razão de aspeto (relação entre comprimento e diâmetro), baixa densidade, elevadas propriedades mecânicas e alta condutividade térmica e elétrica [8].

O poli (butileno de tereftalato) (PBT) é um polímero semi-cristalino que apresenta elevada rigidez, excelentes propriedades à tração, desgaste, excelente elasticidade e resistência ao impacto. Além disso, apresenta também uma excelente estabilidade dimensional e alta resistência química. Estas características fazem com que este material tenha vindo a ser amplamente utilizado na indústria automóvel, elétrica e eletrónica [9].

A incorporação de CNT em matrizes poliméricas de PBT leva, em regra, à formação de nanocompósitos com elevadas propriedades. No entanto, o maior desafio na obtenção de nanocompósitos PBT/CNT está na dispersão dos nanotubos na matriz polimérica uma vez que, devido à força de atração entre tubos decorrente da elevada área superficial destas nanopartículas, existe uma grande tendência de formação de aglomerados dos CNT. Se tal se verificar, não é possível atingir as propriedades desejáveis.

O interesse pelo desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas aumentou significativamente nos últimos anos, levando ao aparecimento de uma grande quantidade de trabalhos publicados e de grupos de pesquisa e desenvolvimento interessados nesta área. Existe um enorme



interesse no estudo destes materiais a nível de processamento, mecanismos de dispersão, tratamento das cargas utilizadas assim como avaliação das propriedades finais.

Na literatura encontram-se vários estudos acerca da dispersão de cargas em matrizes poliméricas, nomeadamente CNT. Contudo, são poucos os estudos realizados sobre os mecanismos de dispersão de nanocompósitos de Polibutileno Tereftalato e CNT e da sua influência nas propriedades finais dos nanocompósitos. Desta forma este facto torna-se também um motivo de interesse para a realização deste trabalho de investigação.

2. Objetivos e planeamento do trabalho

O objetivo do presente trabalho é a preparação de nanocompósitos de PBT e CNT com condutividade elétrica, assim como o estudo da dispersão dos CNT no nanocompósito e avaliação das propriedades finais. Para tal, a preparação dos nanocompósitos foi realizada recorrendo à utilização de uma extrusora duplo-fuso co-rotativa, utilizando duas configurações de parafuso (Configuração 1 e Configuração 2). A extrusora em causa está equipada com um conjunto de válvulas ao longo do cilindro que permitem retirar amostras ao longo do processo para assim mais facilmente se poder acompanhar a evolução da dispersão.

Com este trabalho pretende-se ainda avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos, estudar o efeito da configuração dos parafusos na dispersão, identificar os mecanismos de dispersão ao longo dos parafusos, estudar o efeito da incorporação de CNT e avaliar o efeito da funcionalização dos CNT via cicloadição dipolar 1, 3 na dispersão e propriedades dos nanocompósitos.

Para alcançar com sucesso os objetivos definidos foi necessário delinear uma estratégia de trabalho, que se traduziu na seguinte sequência de ações:

- 1) Preparação dos nanocompósitos de matriz polimérica de PBT reforçados com 0.5, 1.5 e 3 wt% de CNT não funcionalizados e 3 wt% de CNT funcionalizados através do processo de extrusão duplo fuso co-rotativa;
- 2) Obtenção de amostras ao longo do parafuso assim como do extrudido;



- 3) Caracterização morfológica dos nanocompósitos por microscopia ótica de campo claro (MO) e microscopia eletrônica de varrimento (SEM);
- 4) Caracterização térmica dos nanocompósitos por análise termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC);
- 5) Caracterização das propriedades elétricas dos nanocompósitos através de medição da condutividade elétrica;
- 6) Caracterização das propriedades mecânicas dos nanocompósitos através de ensaios de tração;
- 7) Análise dos resultados experimentais.

Estes procedimentos permitiram a investigação das condições de processamento e percentagens de incorporação de CNT que originam boas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

3. Organização da Dissertação

A dissertação é composta por 5 capítulos. O capítulo 1 apresenta uma introdução ao trabalho, os objetivos principais do mesmo e estratégia utilizada para os alcançar. No capítulo 2 apresenta-se em detalhe as características e propriedades do PBT e dos CNT, bem como o estado de arte sobre nanocompósitos poliméricos. O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados (e as suas principais propriedades) para a produção dos nanocompósitos, assim como todos os equipamentos utilizados e procedimentos experimentais seguidos para o processamento dos nanocompósitos e para a execução dos vários ensaios realizados. No capítulo 4 apresentam-se os resultados experimentais obtidos nos vários ensaios de caracterização morfológica, térmica, elétrica e mecânica e a discussão dos mesmos. No capítulo 5, apresentam-se as principais conclusões decorrentes do trabalho desenvolvido assim como propostas para trabalhos de investigação futuros. Por fim, encontram-se os anexos, nos quais constam as fichas técnicas dos materiais utilizados e os resultados obtidos pelas caracterizações que completam o estudo.

Capítulo II- Revisão Bibliográfica



1. Polibutileno Tereftalato

O PBT (Polibutileno Tereftalato) (Figura 1) é um poliéster aromático, semi-cristalino, obtido por reação de policondensação do ácido tereftálico ou dimetil tereftálico com 1,4-butanediol [10]

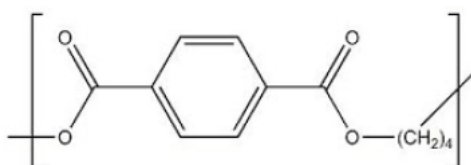


Figura 1. Estrutura química do PBT [10]

O PBT é caracterizado pela sua extrema rigidez, excelentes propriedades de resistência à tração, desgaste e resistência ao impacto [11]. Merecem destaque a sua excelente estabilidade dimensional (baixo coeficiente de expansão térmica), bem como a sua alta resistência química e boas propriedades elétricas. Além do mais, exibe uma temperatura de serviço elevada (150°C) [11].

O PBT é utilizado na indústria eletrônica e elétrica devido às suas boas propriedades elétricas e na indústria automóvel pela sua rigidez e resistência mecânica. No entanto também é empregue na produção de engrenagens e buchas devido ao seu baixo coeficiente de atrito e alta resistência à abrasão. Devido ao facto do PBT possuir um baixo coeficiente de expansão térmica e baixa absorção de água possibilita que este seja utilizado para aplicações de engenharia que requerem elevada estabilidade dimensional [11].

No que diz respeito ao processamento do PBT, trata-se de um material bastante higroscópico. Deste modo, é importante que o polímero seja bem seco antes de ser submetido a elevados ciclos térmicos, evitando assim a sua degradação durante o processamento.

Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades do Polibutileno Tereftalato.



Tabela 1. Propriedades do PBT [9]

Propriedades	
Densidade (g/cm³)	1,30 - 1,38
Temperatura de fusão (°C)	223 - 228
Temperatura de transição vítrea (°C)	66
Resistência à tração (MPa)	52 - 56
Módulo de Young (GPa)	1,96 - 2,6
Resistência ao Impacto (J/cm)	0,4 - 0,5
Resistividade Volúmica elétrica (Ω.cm)	1 x 10 ¹⁵

2. Nanotubos de Carbono

Atualmente tem-se assistido a um aumento do interesse no uso de materiais de escala nanométrica. Como tal, tem surgido um enorme interesse na utilização de CNT como reforço na produção de compósitos devido em grande parte às excelentes propriedades que estes podem transmitir aos compósitos, permitindo assim a formação de novos materiais [12].

Os CNT consistem em estruturas formadas por uma ou várias folhas de grafeno enroladas sobre si próprias de forma concêntrica, com diâmetros da ordem de nanómetros e comprimentos de micrómetros. Combinam grande área superficial, alta condutividade elétrica, elevada estabilidade química e significativa resistência mecânica [13-14].

A Figura 2 mostra esquematicamente a estrutura de um nanotubo de carbono.

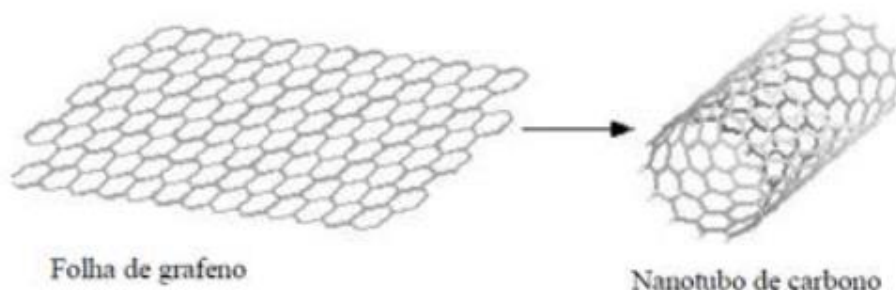


Figura 2. Representação esquemática da estrutura de um nanotubo de carbono [12]

A baixa densidade bem como as dimensões nanométricas e as excelentes propriedades elétricas e térmicas tornam este material bastante promissor na fabricação de componentes eletrônicos, micro-chips, transistores, etc [15]. A indústria automotível e aeroespacial é também uma forte candidata na utilização destes materiais, uma vez que estes são dotados de uma elevada resistência, que aliada a uma baixa densidade permitirá uma grande evolução neste ramo [15]. No entanto, a biomedicina tem vindo igualmente a estudar a utilização de nanotubos de carbono na libertação controlada de fármacos e em sensores químicos embora a utilização direta destes nanomateriais em aplicações no corpo humano não seja permitida [15].

De acordo com a literatura, os CNT podem ser divididos em dois grandes grupos: Nanotubos de Carbono de parede Simples (SWCNT) e Nanotubos de Carbono de parede Múltipla (MWCNT) como ilustrado na Figura 3 [16]. Os Nanotubos de Carbono de parede Simples (SWCNT) são compostos por apenas uma camada cilíndrica de grafeno, com diâmetros entre 1 a 2 nm e comprimento na ordem de vários micrómetros [17]. Por sua vez, os Nanotubos de Carbono de parede Múltipla (MWCNT) são constituídos por vários cilindros concêntricos de grafeno espaçados de 0,34- 0,36 nm uns dos outros. O diâmetro dos Nanotubos de parede Múltipla varia entre 2 a 25 nm enquanto que o comprimento é da ordem de vários micrómetros [17].

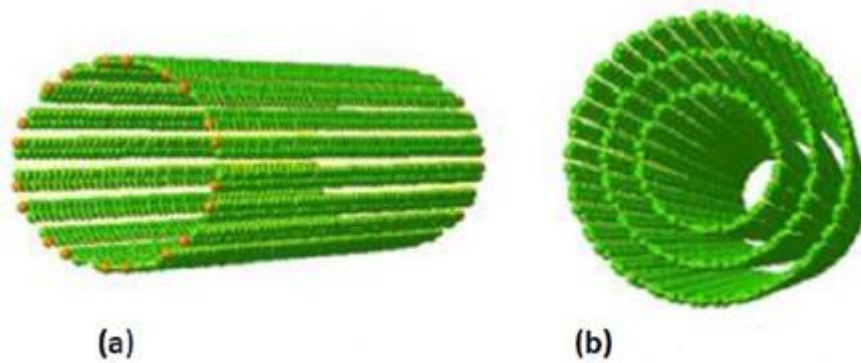


Figura 3. Estruturas de CNT: a) CNT de paredes simples (SWCNT), b) CNT de parede múltipla (MWCNT) [15]

Devido à simetria da rede hexagonal de átomos de carbono nas folhas de grafeno, diferentes estruturas isômeras de nanotubos podem ser conseguidas, dependendo da forma como as folhas de grafeno são enroladas. Assim é possível gerar CNT com diferentes estruturas e propriedades físicas e estas podem ser classificadas como: cadeira de braços (*armchair*), zig zag e quirial (*chiral*) (Figura 4 [18]).

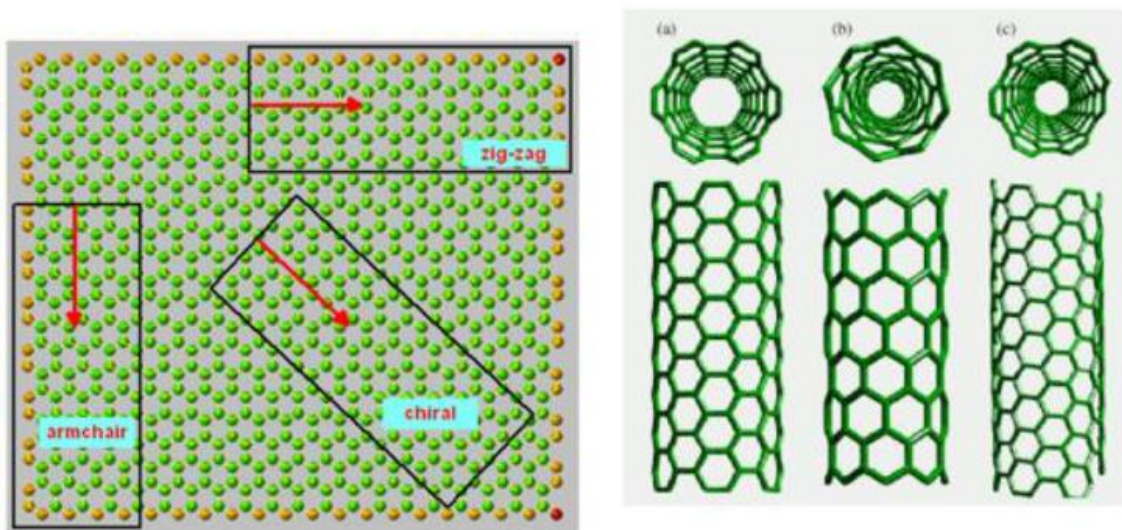


Figura 4. Três formas de enrolar as folhas de grafeno- a) *Armchair*, b) *Zig-zag* e c) *Quiral* [19]



A estrutura dos CNT está diretamente relacionada com a sua quiralidade, a qual se entende como a simetria com que se apresenta a folha de grafeno enrolada. Ao ângulo formado pela orientação dos hexágonos de átomos de carbono com o eixo de CNT dá-se o nome de ângulo quiral, o qual varia entre 0 e 30°, tratando-se de um CNT perfeitamente enrolado tipo zig-zag e tipo armchair, respetivamente. É a quiralidade que controla o enrolamento interno da folha de grafeno, sendo responsável, na maioria dos casos, pelo mecanismo de fratura de um CNT e pelas suas propriedades físicas [16] [19].

A estrutura gráfica dos nanotubos concede propriedades marcantes para este material, como condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica e química. Além do mais, as dimensões em escala nanométrica e a razão de aspeto (relação entre comprimento e diâmetro) das partículas tornam os nanotubos vantajosos para aplicações que requerem elevadas superfícies específicas, como é o caso de agentes de reforço em materiais compósitos [18].

Os CNT, devido à sua constituição e estrutura, apresentam baixa densidade, aproximadamente 1,3 g/cm³ para os SWCNT, uma elevada resistência à tração e um elevado módulo de Young. Estudos demonstram as propriedades mecânicas extraordinárias dos MWCNT individuais, como módulo de Young de aproximadamente 1 TPa e tensão de rotura de 11-63 GPa (dependendo da qualidade dos CNT), sendo centenas de vezes superior à resistência do aço (apesar de ter 1/6 da sua massa específica) [20-21]. A resposta elástica à deformação também é notável: os CNT suportam até 15% de deformação [21].

Estes materiais possuem ainda propriedades elétricas únicas. A corrente elétrica que pode ser transmitida através de um MWCNT corresponde a uma corrente de densidade superior a 10⁷ A/cm² [21].

Os CNT apresentam-se termicamente estáveis acima dos 2800°C em vácuo sendo que a sua condutividade térmica na direção axial é duas vezes maior que nos diamantes sintéticos (600 W/mK), mas na direção radial os valores são inferiores. [22]

A Tabela 2 apresenta valores experimentais de algumas propriedades físicas dos MWCNT e SWCNT.



Tabela 2. Propriedades CNT [23]

	Tensão de rotura (GPa)	Módulo de Elasticidade (TPa)	Deformação de rotura (%)	Massa específica (g/cm ³)	Resistividade elétrica (Ω/cm)	Condutividade térmica (W/mK)
SWCNT	13-52	0.6 - 3.4	5,3	1,3	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$	3300
MWCNT	11-63	0.3 – 1.3	12	2,1	$2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$	3300

Apesar das suas excelentes propriedades, os CNT apresentam uma baixa energia de superfície, uma forma física emaranhada e ainda podem conter contaminações superficiais [24-25]., sendo que estes dois últimos aspetos podem resultar do processo de síntese dos mesmos [25]. Estas características fazem com que se torne difícil a sua dispersão e interação com matrizes no caso da preparação de nanocompósitos. Para contornar este efeito, uma alternativa é a funcionalização da superfície dos CNT.

2.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

A funcionalização é um processo químico que consiste na ligação de grupos funcionais nas paredes e extremidades dos CNT. Este processo altera a solubilidade dos CNT facilitando a sua dispersão bem como o aumento da interação/compatibilidade com a matriz polimérica o que resulta em melhores propriedades (idealmente elétricas e mecânicas) do compósito [26].

Existem várias abordagens para a modificação química da superfície dos CNT, nomeadamente a funcionalização covalente e não covalente [27].

A funcionalização não-covalente pode ocorrer através de interações electroestáticas, ligações Van der Waals, pontes de hidrogénio ou interações π - π que permitem a estabilização de diversos grupos funcionais à superfície dos CNT [28]. Este tipo de funcionalização tem como principal vantagem a preservação das propriedades elétricas dos CNT, uma vez que a hibridização sp^2 do carbono (relativa às ligações duplas conjugadas) permanece inalterada [28-29].



No caso da funcionalização covalente dois métodos distintos têm sido amplamente utilizados. São eles a introdução de ligações amida e ligações éster nos CNT previamente oxidados ou a ligação de grupos reativos diretamente nas paredes dos CNT [30-31]. A funcionalização covalente leva à alteração da hibridização sp^2 para sp^3 em alguns átomos de carbono, perdendo assim a conjugação estrutural [32]. No entanto, é capaz de gerar interfaces mais fortes com o polímero e suportar melhor as condições de processamento, em comparação com a funcionalização não-covalente [29].

Algumas espécies orgânicas utilizadas para estabelecer ligações covalentes são dipolos altamente reativos formados pela reação de cicloadição dipolar 1,3 [29].

A reação de cicloadição dipolar 1, realizada em condições específicas com os reagentes descritos num trabalho realizado por Paiva et al [33] leva a reação à superfície dos CNT com a formação de dois grupos funcionais, a pirrolidina e o benzilcarbamato. A concentração relativa desses grupos funcionais pode ser controlada através do ajuste da temperatura e do tempo de reação. Assim, consoante a aplicação, a reatividade da superfície dos CNT pode ser ajustável [33].

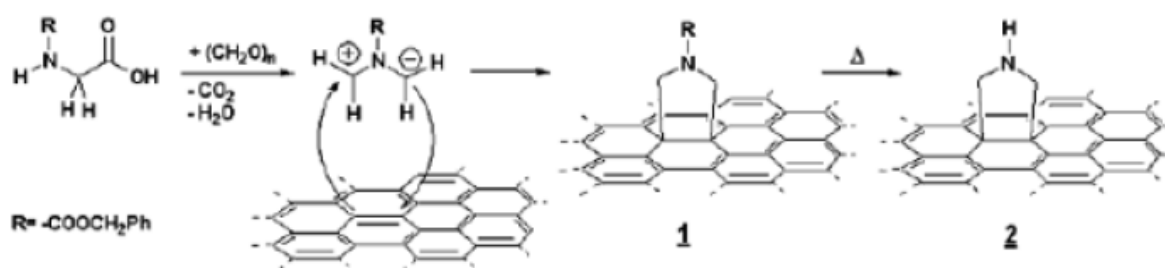


Figura 5. Funcionalização da superfície dos CNT pela reação de cicloadição 1, 3 [33]

A reação de cicloadição dipolar 1,3 que se encontra representada na Figura 5 ocorre a partir da reação de um α -aminoácido N-benziloxycarbonilglicina (Z-GliOH) e paraformaldeído [33]. O aquecimento da mistura faz com que haja decomposição do paraformaldeído produzindo formaldeído [33]. O formaldeído difunde através do aminoácido que forma a espécie dipolar 1, 3, que pode reagir com a superfície dos CNT através da cicloadição, fase 1 da Figura 5. O aumento da temperatura leva à clivagem térmica do grupo de proteção da amina, originando a formação de pirrolidina, fase 2 da Figura 5.



A pirrolidina formada na superfície dos CNT é um grupo ligeiramente nucleofílico, podendo reagir com grupos reativos presentes nos polímeros, tais como anidrido maleico, éster ou carbonato, estabelecendo uma ligação covalente entre a matriz e o reforço [33].

A reatividade da superfície dos CNT depende do grau de conversão da fase 1 para a fase 2 da Figura 5. Quanto maior o grau de conversão mais reativa é a sua superfície [33].

A reação de cicloadição dipolar 1,3 tem sido utilizada com sucesso em vários estudos na dispersão de CNT em matrizes poliméricas, como PLA [34], PA6 [35] e PP [36].

Uma funcionalização adequada da superfície dos CNT leva ao estabelecimento de uma interface forte polímero/CNT, podendo eventualmente facilitar a dispersão dos aglomerados de CNT no polímero.

3. Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais materiais, em que pelo menos um deles possui dimensões na escala nanométrica. Estas combinações de materiais pode apresentar propriedades específicas que não podem ser alcançadas por cada material isoladamente [3].

Devido às suas propriedades especiais, os nanocompósitos possuem um vasto potencial de aplicabilidade. As suas aplicações podem variar desde a indústria médica até à indústria alimentar, passando pela indústria têxtil, de construção civil e automóvel.

Os constituintes de um nanocompósito são denominados de matriz e nanoreforço. A principal função da matriz é sustentar o nanoreforço e, quando submetida a uma tensão mecânica, distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. O nanoreforço, por sua vez, deve suportar a carga aplicada ao material limitando a deformação do mesmo e ao mesmo tempo aumentar a resistência, dureza, rigidez e diminuir a corrosão e a fadiga, relativamente às propriedades da matriz. [3].

A capacidade de reforço da carga depende das suas propriedades mecânicas, mas também da morfologia e do tamanho das partículas bem como do potencial de interação da superfície da carga



com a matriz. No caso de haver um alto potencial de interação, há a formação de uma interface polímero-carga forte. A interface por unidade de volume produzida é determinada pelo grau de dispersão e pelo tamanho de partícula da carga. [8]

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem também da matriz polimérica e do método de preparação dos nanocompósitos [37-38]. O processamento destes materiais é um desafio, dado que para um desempenho adequado dos nanocompósitos é importante a obtenção de uma boa dispersão do reforço na matriz polimérica. Para tal é também necessário uma boa interação entre o reforço e o polímero que pode ser conseguida através de tratamentos superficiais do reforço [39].

Experimentalmente existem três métodos comprovados para a produção de nanocompósitos polímero/CNT: mistura em solução, polimerização in-situ e mistura no fundido [40].

O método de polimerização in-situ envolve a dispersão de CNT sobre um monómero, seguido de polimerização. Desta forma é possível criar interações mais forte entre as partículas e a fase polimérica [40-41].

No método de mistura em solução é preparada uma solução com CNT e polímero. Podem ser utilizados ultrassons para quebrar os aglomerados além de mistura mecânica. Quando a dispersão é satisfatória, o solvente é evaporado e o polímero solidifica com os CNT nele dispersos [41].

No método de mistura no estado fundido, o polímero é misturado mecanicamente com os CNT a elevada temperatura, geralmente acima da temperatura de fusão do polímero em equipamentos de processamento como extrusoras e injetoras [40]. A obtenção de nanocompósitos através de mistura no fundido pode apresentar diversas vantagens como simplicidade do processo, produção contínua e em grande escala, compatível com as atuais práticas industriais e a não necessidade do uso de reagentes orgânicos ou solventes nocivos para o meio ambiente [40-43]. Utilizando este método é possível obter uma boa dispersão dos CNT na matriz polimérica devido à alta tensão de corte aplicada durante todo o processo. As tensões de corte aplicadas ao polímero fundido durante o processamento facilitam a quebra dos aglomerados de CNT e ajudam a prevenir a sua reaglomeração [38]

Estudos comparativos entre diferentes tipos de extrusoras [44] e estudos sobre efeito da velocidade de rotação dos parafusos [45] nas propriedades dos nanocompósitos demonstram que tanto a configuração dos parafusos como as condições de processamento são diretamente responsáveis pela morfologia e propriedades apresentadas pelos nanocompósitos.



Vários estudos têm sido realizados para avaliar o efeito de adição de CNT em matrizes poliméricas nas propriedades finais dos nanocompósitos. Regra geral, após incorporação de CNT em matrizes poliméricas ocorre uma melhoria significativa das propriedades elétricas, mecânica e térmicas do compósito relativamente ao polímero utilizado como matriz sendo na maioria dos casos uma melhoria bastante notória em comparação com os outros materiais utilizados como reforço em condições similares e utilizando para isso quantidades muito inferiores de reforço [40] [46].

Quando se adicionam CNT a uma matriz polimérica estes podem funcionar como agentes de nucleação aumentando a temperatura de cristalização e grau de cristalinidade relativamente ao polímero puro [47-49]. Este aumento pode estar relacionado com o aumento do estado de dispersão dos CNT nas matrizes poliméricas [48] [50]. Segundo Khalid et al [51] a temperatura de degradação de nanocompósitos de PBT/MWCNT aumenta com o aumento da adição de CNT na matriz polimérica tendo observado um aumento da temperatura de degradação de cerca de 10°C com a adição de 5 wt% CNT na matriz de PBT.

Outros estudos relatam o aumento das propriedades mecânicas com a adição de CNT [36][52-55]. Kim et al [56] constataram que a incorporação de uma quantidade muito pequena de CNT no PBT pode melhorar substancialmente as propriedades mecânicas do compósito desde que haja dispersão uniforme na matriz. Os nanocompósitos produzidos apresentaram maior tensão de rotura e módulo de elasticidade do que o PBT puro. Através da incorporação de 2 wt% CNT, a tensão e o módulo de elasticidade foram significativamente aumentadas em 35,1% e 21,7% respetivamente, e este efeito foi mais significativo para os nanocompósitos com baixo teor de CNT. Segundo este estudo, o facto de as propriedades mecânicas não serem melhoradas com o aumento da incorporação de CNT, como se seria de esperar, pode ser explicado pelas características dos CNT que tendem a agregar devido às forças de Van der Waals entre os nanotubos vizinhos em combinação com a elevada razão de aspeto, pode levar à aglomeração dos mesmos, fazendo que ocorra concentração de tensões e reduzindo a eficiência da transferência de cargas da matriz polimérica para os CNT. No entanto, Kim et al [56] verificaram que a deformação de rotura diminui com a introdução de CNT uma vez que não foi alcançada uma boa dispersão de CNT. Outro estudo realizado por Mezghani et al [54] revelou que a existência de uma boa ligação interfacial entre a matriz e os CNT contribui para o aumento das propriedades mecânicas do compósito.



A adição de CNT pode ainda induzir o aumento da condutividade elétrica [46] [52]. Maiti et al [57] observaram no estudo realizado, que a condutividade dos nanocompósitos PC/ PBT-MWCNT aumentou com o aumento da percentagem de MWCNT nos nanocompósitos, concluindo que a condutividade elétrica dos nanocompósitos era diretamente proporcional à concentração dos CNT. Com o aumento da concentração de CNT nos nanocompósitos, observaram a formação de uma rede interligada de CNT ao longo da matriz polimérica. Inicialmente, a condutividade dos nanocompósitos PC/ PBT-MWCNT com uma carga de 0,01 wt% de MWCNT foi de $1,1 \times 10^{-14}$ S/cm. No entanto, os valores da condutividade dos nanocompósitos aumentou várias ordens de grandeza (10^7), quando a incorporação de CNT aumentou para 0,35 wt%.

Foi observado um impacto significativo da viscosidade da matriz sobre as propriedades elétricas dos compósitos preparados por mistura no fundido. Através da análise de resultados obtidos por SEM, Ha et al [58] observaram uma diminuição da dispersão de MWCNT em PP e PC com alto peso molecular em comparação com PP e PC com baixo peso molecular, mesmo aplicando tensões de corte superiores. Este resultado foi explicado pela mobilidade restrita de MWCNT ao usar matrizes de alta viscosidade. Neste estudo os limiares de percolação mais baixos foram encontrados nos compósitos de PP e PC com baixa viscosidade. No entanto, os resultados de um estudo realizado por Hwang et al [59] constataram que os nanocompósitos de PP com menor viscosidade tinham um melhor desempenho elétrico em comparação com os nanocompósitos baseados com PP com maior viscosidade. Uma melhor dispersão de MWCNT foi observada quando se utilizava um PC com maior viscosidade [60]. Quando utilizadas as mesmas condições de mistura para nanocompósitos com 1 wt% de CNT com PC de baixa viscosidade, estes apresentaram valores mais elevados de condutividade. Socher et al [61] preparam compósitos de MWCNT com cinco polímeros diferentes (PA12, PBT, PEEK, PC e LLDPE) com três graus de viscosidade diferentes. O menor limiar de percolação elétrica foi sempre encontrado nos compósitos com matrizes de baixa viscosidade. Esta conclusão não pode ser explicada pelo estado de dispersão dos MWCNT, que foi melhor na maioria dos casos quando se utilizam matrizes de alta viscosidade.

O mecanismo de dispersão dos aglomerados de MWCNT numa matriz de PC foi discutido num trabalho realizado por Kasaliwal et al [62] analisando a variação do tempo de residência e velocidade do parafuso. O estudo revelou que durante o processo de dispersão têm lugar os processos de rotura e erosão dos aglomerados de CNT. Com o aumento da velocidade do parafuso, observou-se um domínio do mecanismo de rotura.



O mecanismo de dispersão habitualmente inclui o molhamento dos aglomerados iniciais pelo polímero, a infiltração das cadeias de polímero nos aglomerados iniciais de forma a estabelecer uma interface entre o polímero e o reforço, dispersão dos aglomerados por processos de rotura e erosão e a distribuição de CNT individualizados na matriz. Estes mecanismos ocorrem simultaneamente durante a mistura e são influenciados pela energia fornecida durante o processo e pela tensão interfacial polímero-CNT [45]

Capítulo III- Parte Experimental



1. Materiais

Para a produção dos nanocompósitos do presente trabalho foi utilizado Polibutileno Tereftalato (PBT) como matriz, com um Índice de Fluidez (IF) de 11,71 g/10 min a 230°C, na forma de flocos, e cujo fabricante e grade eram desconhecidos. Como material de reforço foram utilizados Nanotubos de Carbono (MWCNT) com referência comercial NC700, fornecidos pela empresa Nanocyl.

Na Tabela 3 apresentam-se as principais propriedades dos CNT individuais. A ficha técnica encontra-se no Anexo 1.

Tabela 3. Principais propriedades dos CNT individuais

Diâmetro médio (nm)	9,5
Comprimento médio (μm)	1,5
Área de superfície (m^2/g)	250-300

Na Tabela 4 estão apresentados as formulações preparadas, bem como as designações utilizadas para os vários nanocompósitos processados.

Tabela 4. Composição dos materiais processados

Designação do material	Reforço	Percentagem de reforço (wt%)
PBT	-	-
PBT+ 0,5 wt% CNT	CNT não funcionalizados	0,5
PBT+ 1,5 wt% CNT	CNT não funcionalizados	1,5
PBT+ 3 wt% CNT	CNT não funcionalizados	3
PBT+ 3 wt% CNTf	CNT funcionalizados	3

Com o objetivo de obter uma melhor adesão matriz/ reforço os Nanotubos de Carbono utilizados foram funcionalizados através da reação de cicloadição dipolar 1,3 [33]. No entanto a



funcionalização propriamente dita está fora do âmbito deste trabalho, sendo apenas estudadas as suas consequências nas propriedades dos nanocompósitos processados.

2. Processamento

2.1 Preparação dos nanocompósitos por extrusão

A preparação dos nanocompósitos foi realizada através do processo de extrusão. Para tal, o processamento foi efetuado numa miniestrusora duplo- fuso co-rotativa (Figura 6), protótipo existente no Departamento de Engenharia de Polímeros



Figura 6. Miniestrusora de duplo-fuso co-rotativa

A linha de extrusão em causa é constituída pela extrusora, fieira circular (com um diâmetro de 3 mm), tina de arrefecimento e unidade de puxo (Figura 6). A extrusora compreende a unidade de potência, a unidade de controlo, alimentador, um sistema de acoplamento e uma unidade duplo fuso co-rotativa. Esta última é segmentada, quer em termos de cilindros como também de parafusos e dispõe de vários dispositivos de recolha rápida de amostras ao longo do eixo.



Para a obtenção dos nanocompósitos foram utilizadas duas configurações de parafusos, Configuração 1 e Configuração 2, como é possível observar na Figura 7.

A Configuração 1 foi utilizada para a produção de PBT e nanocompósitos de PBT com 0.5, 1.5, e 3 wt% CNT não funcionalizados e 3 wt% CNT funcionalizados, ao passo que a Configuração 2 foi utilizada somente para a produção de nanocompósitos de PBT com 3 wt% CNT não funcionalizados e 3 wt% CNT funcionalizados.

Ambas as configurações foram dimensionadas de modo a promover de forma eficaz a distribuição e dispersão dos CNT pela matriz.

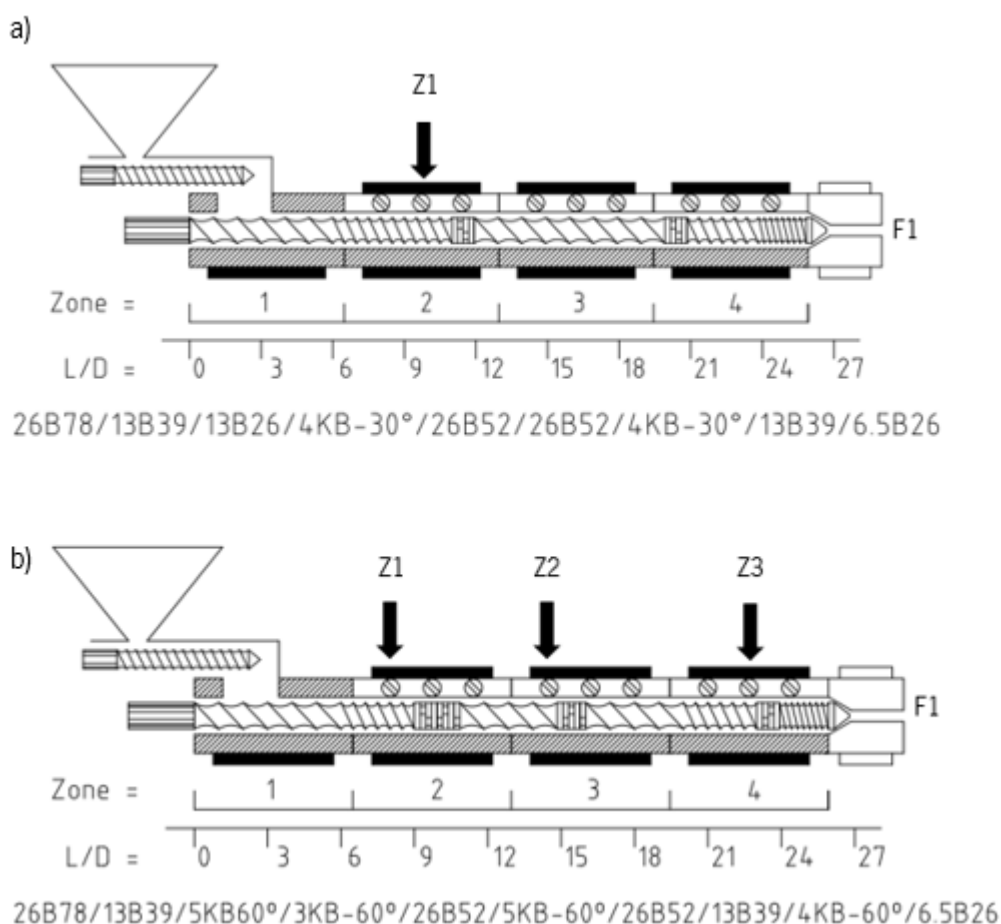


Figura 7. Representação esquemática do doseador, cilindro e localização das válvulas de colheitas de amostras a) Configuração 1 b) Configuração 2



As Configurações 1 e 2 possuem parafusos com 337 mm de comprimento e 13 mm de diâmetro ($L/D=26$). Cada parafuso é composto por diferentes elementos de transporte com tamanhos de passo e comprimento distintos e também por elementos de mistura (kneading blocks). É de salientar que os kneading blocks foram utilizados em ambas as configurações com o intuito de promover uma dispersão e distribuição mais extensa da composição.

As condições de processamento utilizadas encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de processamento

Condições de processamento	
Vrot (rpm)	80
Débito (g/h)	80
T1 (°C)	190
T2 (°C)	235
T3 (°C)	235
T4 (°C)	230

Para iniciar a preparação dos nanocompósitos foi necessário secar os materiais numa estufa durante 12 horas a 100°C. Num recipiente com a possibilidade de ser fechado foram efetuadas as respectivas pré-misturas de PBT e CNT através de agitação manual. Após o processo de mistura manual dos materiais estes foram colocados novamente na estufa cerca de 3 horas a 120°C. Após a etapa de secagem, colocou-se o material no alimentador, calibrando-o de modo a assegurar o débito pretendido. Finalizada a etapa de calibração passou-se para o processamento dos nanocompósitos. A fieira utilizada permitiu a produção de filamentos, que depois de extrudidos foram recolhidos e arrefecidos naturalmente pela ação do ar. No entanto, como referido anteriormente, a miniextrusora em causa dispunha de vários dispositivos de recolha rápida de amostras ao longo do cilindro, o que permitiu extrair material ao longo do parafuso. Neste sentido, na Configuração 1, foi possível extrair material na zona Z1 e F1 (saída da



fierra), enquanto que, na Configuração 2, na zona Z1, Z2, Z3 e F1 conforme se encontra sinalizado na Figura 7 correspondente às configurações utilizadas. Este material foi também arrefecido pela ação do ar.

2.2 Preparação dos discos por moldação por compressão

O método de moldação por compressão foi utilizado para a obtenção de discos para a realização de testes elétricos dos diferentes nanocompósitos obtidos pelo processo de extrusão.

O equipamento utilizado foi uma prensa Geo Moore & Son.

Para a produção dos discos utilizou-se um molde que, possuía um conjunto de cavidades circulares de dimensão 9 mm de diâmetro e 2 mm de altura. Esta encontra-se representada na Figura 8.

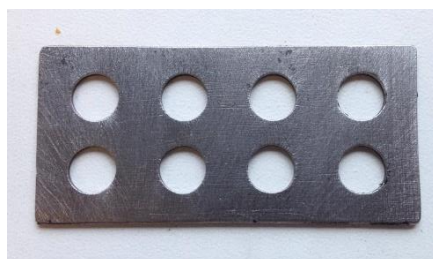


Figura 8. Placa utilizada para a produção dos discos por moldação por compressão

Aqueceu-se a prensa a uma temperatura de 255°C. A placa e grãos de compósitos foram depois colocados na prensa durante 5 minutos, de modo a promover o amolecimento e fusão do material. Entretanto, foi aplicada uma pressão de 10 toneladas durante 3 minutos, logo seguida de uma pressão de 15 toneladas durante 3 minutos e, por fim, uma pressão de 20 toneladas durante 3 minutos com o objetivo de uniformizar a espessura dos discos.

No final do processo, as placas foram retiradas da prensa e arrefecidas ao ar.



3. Caracterização dos materiais

3.1 Medição do Índice de Fluidiez (MFI)

Para identificar as condições a adotar no processamento foi necessário fazer um estudo prévio do PBT através de um ensaio de MFI, de modo avaliar o seu comportamento quando sujeito a diferentes temperaturas. Dado isto, procedeu-se à medição do Índice de Fluidiez a partir da máquina MFI Daventest, segundo a norma ISSO 1133-2007.

As condições utilizadas nos ensaios encontram-se resumidas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições utilizadas no ensaio de MFI

Condições de ensaio	
Temperaturas (°C)	230, 250
Intervalo de tempo entre cortes (s)	10
Diâmetro da feira (mm)	2,09
Peso do pistão (kg)	2,16

3.2 Termogravimetria (TGA)

Para determinar a perda de massa dos Nanotubos de Carbono funcionalizados de maneira a verificar que se adiciona a percentagem desejada de 3 wt% assim como, para proceder à determininação da quantidade de fase reforçante na matriz dos nanocompósitos obtidos recorreu-se a ensaios de termogravimetria (TGA). Este ensaio permitiu ainda obter a temperatura de degradação do PBT e dos nanocompósitos, de modo a avaliar a estabilidade térmica dos mesmos.

Para a realização dos ensaios de TGA, recorreu-se à utilização de uma balança termogravimétrica TA Instruments, referência Q500.



Utilizou-se azoto como gás de purga. O intervalo de temperaturas estabelecido para os ensaios foi de 40°C a 800°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Foram realizados dois ensaios de cada material.

Para determinar a percentagem real de reforço (%CNT), procedeu-se à realização de cálculos, tendo em conta o resíduo de PBT (*RPBT*) e o resíduo dos nanocompósitos (*Rcompósito*) em causa. Assim, a percentagem real de reforço (%CNT) foi determinada através a equação 1:

$$R_{compósito} = RPBT \times \%PBT + \%CNT \quad (1)$$

Os valores de *Rcompósito* e *RPBT* são conhecidos após a finalização dos ensaios.

3.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Com o intuito de caracterizar as propriedades térmicas do PBT e dos seus referentes nanocompósitos obtidos recorreu-se à técnica de DSC.

Os ensaios foram realizados num Calorímetro Diferencial de Varrimento 200 F3 Netzsch, sendo testadas duas amostras de cada nanocompósito.

Foram efetuados três varrimentos por cada ensaio, um primeiro de aquecimento, um de arrefecimento e um outro segundo de aquecimento.

Utilizou-se azoto como gás purga. O intervalo de temperaturas estabelecido para o primeiro e segundo varrimento foi de 30°C a 280°C, com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento 20°C/min. As amostras foram pesados rigorosamente numa balança Perkin-Elmer e o seu peso situou-se entre as 7 mg e 8 mg.

A partir da realização deste ensaio, foi possível obter a temperatura de transição vítrea (*Tg*), temperatura de fusão (*Tf*), temperatura de cristalização (*Tc*), variação da entalpia de fusão (ΔH_f), variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (*Xc*).



A temperatura de fusão assim como a temperatura de cristalização foram medidas a partir da temperatura dos picos de fusão e cristalização obtidos. A medição das áreas dos respectivos picos permitiu obter a entalpia de fusão e de cristalização.

O grau de cristalinidade foi calculado a partir da equação 2:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2)$$

Neste equação, ΔH_f corresponde à entalpia de fusão da amostra em causa e ΔH_f^0 à entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina de PBT, sendo este valor tomado como 144,5 J/g [63].

Como, no caso em estudo, se trata de nanocompósitos poliméricos, a equação 2 necessita de ser retificada, uma vez que a análise não corresponde somente a PBT mas PBT com uma determinada percentagem de CNT, que não apresentam transições térmicas no intervalo de temperatura. Assim, para a determinação do grau de cristalinidade (X_c) foi utilizada a seguinte equação:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{(1 - \phi_{CNT}) \times \Delta H_f^0} \quad (3)$$

Nesta fórmula, ϕ corresponde à fração mássica de CNT para cada nanocompósito.



3.4 Microscopia Ótica

Com o intuito de avaliar a distribuição e dispersão de CNT na matriz de PBT, assim como para quantificar os aglomerados, recorreu-se à técnica de microscopia ótica de campo claro. Para tal, o equipamento utilizado foi o microscópio ótico Olympus BH-2 acoplado a uma câmara digital Leica DFC 280, de modo a adquirir as imagens para tratamento com o software Leica Qwin V3. Para o presente estudo o microscópio em questão encontrava-se equipado com uma objetiva de 20x e uma ocular de 2,5x.

As amostras foram cortadas com cerca de 3 μm de espessura a partir do Ultramicrotomo Leica EM UC7 e colocadas entre uma placa de vidro e uma lamela imersas em bálsamo do Canadá. De seguida, foram sujeitas a compressão durante 24h e só depois analisadas.

As imagens capturadas permitiram a obtenção de informação válida acerca da área média de aglomerados, número de aglomerados por unidade de área e fração de área de aglomerados (A_r). O valor da fração de área de aglomerados é determinado dividindo a soma das áreas de todos os aglomerados existentes pela soma total das áreas de nanocompósito analisada ($1,4 \times 10^5 \mu\text{m}^2$).

Para uma melhor visualização da distribuição da população dos aglomerados dos vários nanocompósitos, optou-se por fazer representações estatísticas da distribuição cumulativa das áreas dos aglomerados (F_j) em função da área dos aglomerados. Este cálculo é efetuado a partir da ordenação de todas as áreas A_i medidas para todos os n aglomerados dispostos por ordem crescente, e fazendo o gráfico da razão de áreas (a soma das áreas dos aglomerados desde o mais pequeno até ao aglomerado j , $\sum_{i=1}^j A_i$, dividido pela área total de aglomerados $A = \sum_{i=1}^n A_i$) em função da área dos aglomerados, A_j (Equação 4) [40]

$$F_j = \frac{\sum_{i=1}^j A_i}{A} \quad (4)$$



3.5 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Com o objetivo de obter informações sobre a dispersão individual dos CNT na matriz polimérica, e também analisar a interface CNT/PBT de modo a averiguar a adesão entre os dois materiais foram realizadas observações por microscopia eletrônica de varrimento.

O microscópio eletrônico de varrimento utilizado foi o NanoSEM- FEI Nova 200.

Para a realização deste ensaio, os nanocompósitos foram imersos em azoto líquido durante cerca de um minuto e, posteriormente, foram quebrados com uma pancada de forma a obter uma fratura frágil a baixa temperatura. Após a obtenção das superfícies de fratura, as amostras foram colocadas sobre um suporte de alumínio recorrendo ao auxílio de uma fita-cola de carbono de dupla face. De seguida, procedeu-se à deposição de uma fina camada de ouro (com cerca de 4 nm) sobre as superfícies, de modo a tornar as mesmas superfícies suficientemente condutoras para a observação no SEM.

3.6 Medição das propriedades elétricas

De forma a determinar as propriedades elétricas dos materiais, recorreu-se à utilização de um Picoamperímetro Keithley 6487 e ainda de um Picoamperímetro Keithley 487. O primeiro equipamento foi utilizado para medições das amostras da Configuração 1 e o segundo para as amostras da Configuração 2, uma vez que com o primeiro aparelho não foi possível a medição dado que este atingia o seu limite de leitura com as amostras da Configuração 2.

Em qualquer destes equipamentos foi necessário realizar uma mesma preparação prévia das superfícies. Para tal, os discos foram devidamente lixados com uma lixa P240, de forma a obter uma superfície plana facilitando o contacto com o equipamento. De seguida em cada face lixada, colocou-se, com a ajuda de um pincel e com laca de prata, um eléctrodo circular com cerca de 3 mm de diâmetro. Foi fundamental garantir que os eléctrodos se encontrassem paralelos, ou seja, na mesma posição nas superfícies das amostras.



Antes de iniciar os ensaios, foi necessário escolher o intervalo de voltagem a aplicar à amostra, sendo este de -10 a 10 V. Feito o ensaio obteve-se a partir do software do Picoamperímetro utilizado, a curva I-V. Através do declive da reta obtida obteve-se o valor da resistência (R). Dado o valor da resistência, sabendo o valor das áreas (A) e da distância entre os elétrodos (d) para cada uma das amostras analisadas, foi possível, através da equação 5, chegar ao valor da resistividade volumica (ρ) e ao valor da condutividade (σ) (equação 6), visto que esta é o inverso da resistividade.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{d} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

3.7 Ensaios mecânicos

Para o estudo do comportamento mecânico das amostras obtidas, foi utilizada uma máquina de tração ZWICK

Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 5mm/min, com uma distância entre amarras estabelecida de 110 mm segundo a norma ASTM D 4018. Ao ensaio foram submetidos todos filamentos dos nanocompósitos extrudidos, sendo testadas 5 amostras de cada material com um diâmetro de aproximadamente de 2 mm.

Capítulo IV - Apresentação e Discussão dos Resultados



1. Análise da estabilidade térmica dos nanocompósitos e avaliação da percentagem de reforço incorporado

Para determinar a percentagem de CNT realmente incorporada nos nanocompósitos obtidos pelo processo de extrusão, assim como para analisar a estabilidade térmica do PBT e dos respectivos nanocompósitos recorreu-se à técnica de TGA.

A Figura 9 apresenta as curvas de degradação térmica obtidas nos ensaios de TGA para o PBT e para os diferentes nanocompósitos em estudo. Por sua vez, a Figura 10 apresenta a derivada da curva da variação percentual da massa em função da temperatura.

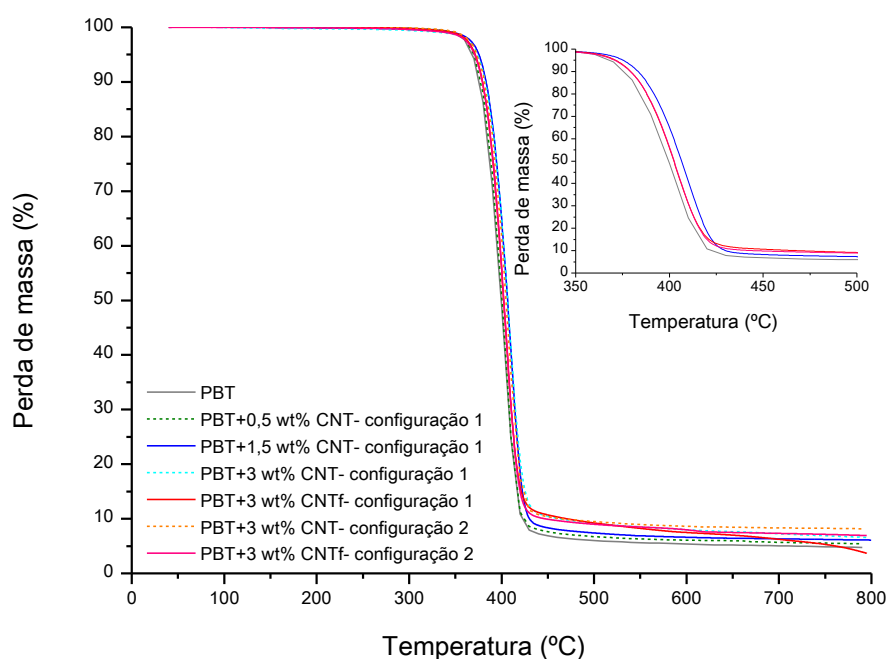


Figura 9. Curvas de degradação do PBT e nanocompósitos

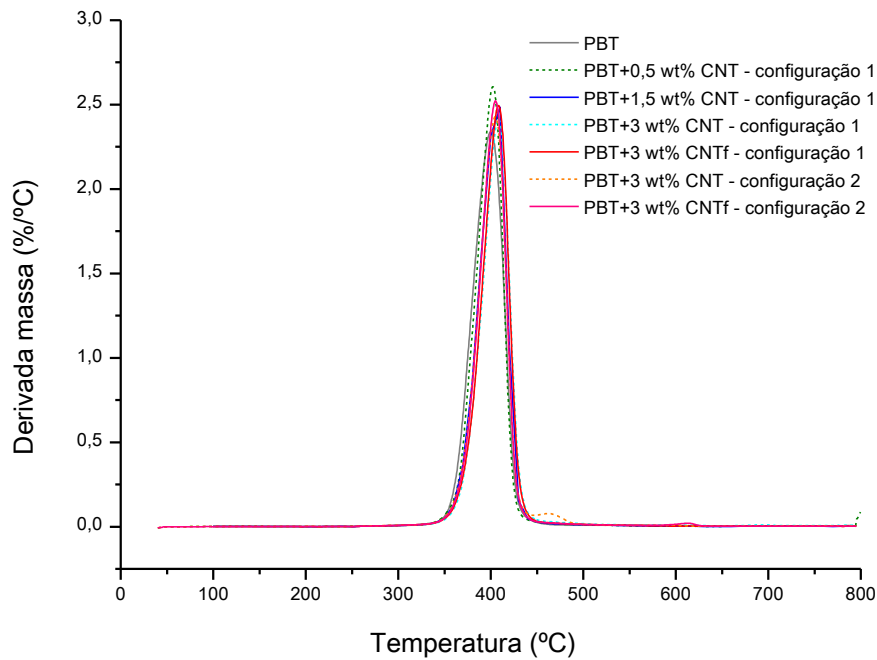


Figura 10. Curvas da derivada da massa em função da temperatura do PBT e nanocompósitos

Pode verificar-se, através da análise da Figura 9, que inicialmente a massa das amostras se mantém constante até atingir uma determinada temperatura, onde ocorre uma descida acentuada da curva que corresponde à perda de massa da amostra e marca o início da degradação do material. Este efeito é também observado na Figura 10. Quando se inicia a degradação do material, a derivada da massa aumenta acentuadamente até atingir um ponto máximo na curva, que corresponde à temperatura a que o processo de degradação apresenta velocidade máxima.

Pela observação da Figura 9, verifica-se que a curva de degradação do PBT é ligeiramente desviada para temperaturas inferiores relativamente às curvas de degradação dos nanocompósitos. As curvas de degradação dos nanocompósitos apresentam-se muito idênticas, o que significa que os materiais compósitos possuem um comportamento muito semelhante quando sujeitos ao ciclo de temperaturas utilizado no ensaio.

Mediante os resultados que se encontram na Tabela 7, constata-se que o PBT degrada a uma temperatura de 378°C. No entanto, com a adição de CNT na matriz de PBT assiste-se a um pequeno



aumento da temperatura de degradação. Para os nanocompósitos da Configuração 1 observou-se um aumento gradual da temperatura com o aumento do teor de CNT. Para 0,5, 1,5, 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf a temperatura de degradação é 381, 383, 385 e 385°C, respectivamente. No que diz respeito aos nanocompósitos com 3 wt% CNT verifica-se que os CNT funcionalizados possuem uma temperatura de degradação semelhante aos CNT não funcionalizados. Verifica-se que a funcionalização não atuou de maneira negativa, sendo os nanocompósitos com 3 wt% CNT os que possuem uma maior temperatura de degradação, isto é, uma maior estabilidade térmica, independentemente da funcionalização.

Em relação aos nanocompósitos da Configuração 2 foi possível observar também um aumento da temperatura de degradação dos compósitos relativamente ao PBT, embora este aumento não seja tão significativo comparado com os nanocompósitos preparados com a Configuração 1. Os nanocompósitos com 3 wt% CNT apresentam uma temperatura de degradação de 382°C ao passo que os nanocompósitos com 3 wt% CNTf uma temperatura de degradação de 383°C. Para esta configuração, foi possível verificar que os nanocompósitos com 3 wt% CNT funcionalizados possuem uma maior estabilidade térmica.

Tabela 7. Temperatura de degradação do PBT e nanocompósitos

Temperatura de degradação (°C)		
Configuração 1	PBT	377,6±1,9
	PBT+0,5 wt% CNT	380,9±0,5
	PBT+1,5 wt% CNT	383,4±0,7
	PBT+3 wt% CNT	384,9±0,7
	PBT+3 wt% CNTf	385,2±0,7
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	382,2±0,4
	PBT+3 wt% CNTf	383,3±0,5

Estes resultados são idênticos aos obtidos por Kim et al [56] que também constataram que a temperatura de degradação do PBT aumenta com a adição de Nanotubos de Carbono, indicando que a presença de CNT pode levar à estabilização da matriz de PBT, resultando numa estabilidade térmica melhorada dos nanocompósitos. Kim et al [56] sugerem que os CNT podem atuar como barreiras físicas



para impedir a difusão dos produtos de decomposição, levando a um atraso da decomposição térmica dos compósitos de PBT/CNT.

A partir dos valores de massa residual dos nanocompósitos, foi possível calcular a percentagem de reforço incorporada através da equação 1, sendo esta apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Percentagens reais de CNT nos nanocompósitos obtidos por TGA

	Nanocompósito	Percentagem de CNT estipulada (%)	Resíduo a 550°C (%)	Percentagem de CNT realmente incorporada (%)
Configuração 1	PBT	-	5,6 ±0,2	-
	PBT+0,5 wt% CNT	0,5	6,2±0,01	0,6
	PBT+1,5 wt% CNT	1,5	6,8±0,1	1,3
	PBT+3 wt% CNT	3	8,4±0,7	2,9
	PBT+3 wt% CNTf	3	8,2±0,2	2,8
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	3	8,8±0,1	3,3
	PBT+3 wt% CNTf	3	8,4±0,2	2,9

Devido a um processo de alimentação ineficaz (alimentação manual do reforço), constatou-se que todos os nanocompósitos possuíam quantidades totais de reforço diferentes da estipulada, não sendo, porém, uma diferença demasiado significativa.



2. Efeito da incorporação de CNT na matriz polimérica

2.1 Morfologia dos nanocompósitos com CNT não modificados

Na Figura 11 estão ilustradas as imagens obtidas por microscopia de campo claro para os nanocompósitos produzidos com a Configuração 1 com 0.5, 1.5 e 3 wt% CNT não funcionalizados, obtidos após a fiação, e ainda para os nanocompósitos produzidos com a Configuração 2 com 3 wt% CNT não funcionalizados também obtidos após a fiação. As imagens ilustram a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz.

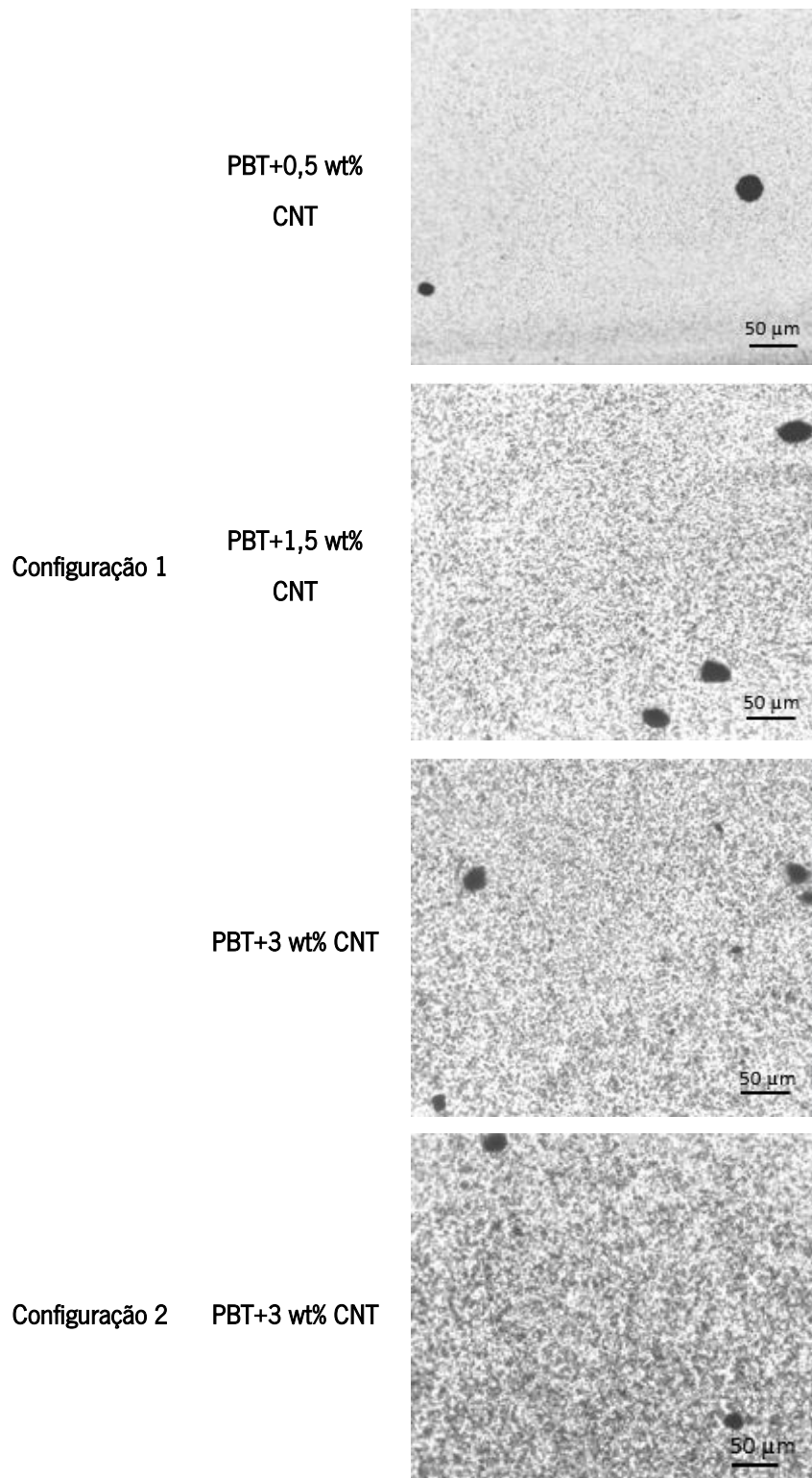


Figura 11. Análise morfológica dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2 (ampliação 20 x 2.5)



Na Tabela 9, apresenta-se um resumo da variação da fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados por unidade de área (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados presentes nas diferentes zonas de recolha do material. Estes dois últimos valores significam que 50% a 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior à apresentada.

Tabela 9. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados para os nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT da (Configuração 1) e 3 wt% CNT (Configuração 2) obtidos após saída da feira.

		A_m (μm^2)*	A_r (%)	N (mm^{-2})	A_{x50} (μm^2)	A_{x90} (μm^2)
Configuração 1	PBT+0,5 wt% CNT	42,6 \pm 0,6	0,39	74	173	831
	PBT+1,5 wt% CNT	43,8 \pm 0,3	0,98	238	322	694
	PBT+3 wt% CNT	33,3 \pm 0,1	1,70	510	46	478
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	25,2 \pm 0,1	0,86	306	22	346

* Área média de aglomerados \pm intervalo de confiança de 95%

Existe um aumento progressivo do número de aglomerados de CNT à medida que aumenta a sua incorporação nos respectivos nanocompósitos. Para os nanocompósitos preparados com a Configuração 2 observa-se uma redução significativa da fração de área dos aglomerados assim como da sua área média e número total. Estas observações são indicativas de melhor dispersão realizada nas condições da Configuração 2.

A distribuição estatística da população dos aglomerados dos vários nanocompósitos pode ser representada na forma da distribuição cumulativa das áreas dos aglomerados em função da área dos aglomerados. Nas Figuras 12 e 13 encontram-se representados estes resultados.

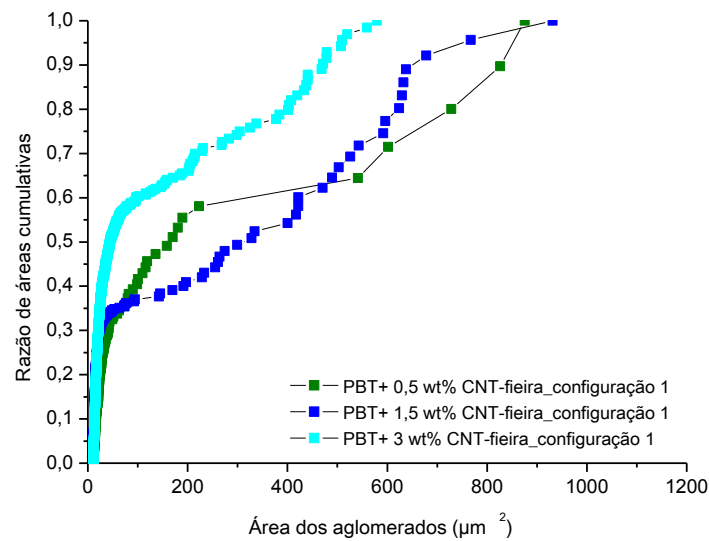


Figura 12. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos configuração 1

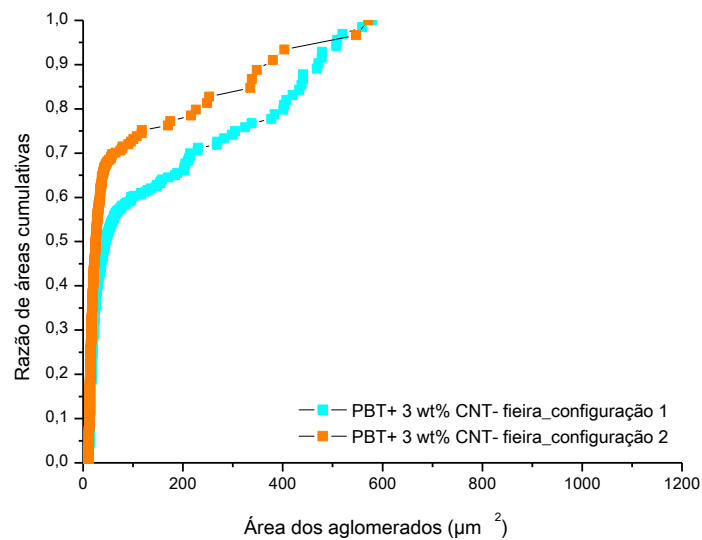


Figura 13. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos com 3 wt% CNT da fieira da configuração 1 e 2



Tendo em conta a Tabela 9, é perceptível mais uma vez a influência do aumento da incorporação de CNT na área e número de aglomerados nos nanocompósitos. Os nanocompósitos com 0,5 wt% apresentam 50% dos seus aglomerados com áreas inferiores a $173 \mu\text{m}^2$

Pela observação da Figura 13 e pela análise da Tabela 9, é visível que, os nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados obtidos com a Configuração 1 possuem de entre os restantes nanocompósitos um maior maior número de aglomerados, no entanto com áreas mais pequenas, por exemplo, 50% dos seus aglomerados apresenta áreas de $46 \mu\text{m}^2$, e 90% dos seus aglomerados apresentam áreas inferiores a $478 \mu\text{m}^2$. Por sua vez, os nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados obtidos com a Configuração 2 possuem um menor número de aglomerados com áreas ainda mais pequenas, como é possível observar na Figura 13 e Tabela 9.

Na Figura 14, estão representadas imagens obtidas por microscopia de campo claro de amostras dos discos produzidos para a realização de testes elétricos dos materiais nanocompósitos. Esta análise revelou-se estritamente necessária, uma vez que o processo de moldação por compressão para a produção dos discos poderia conduzir à alteração da morfologia dos aglomerados de CNT na matriz polimérica.

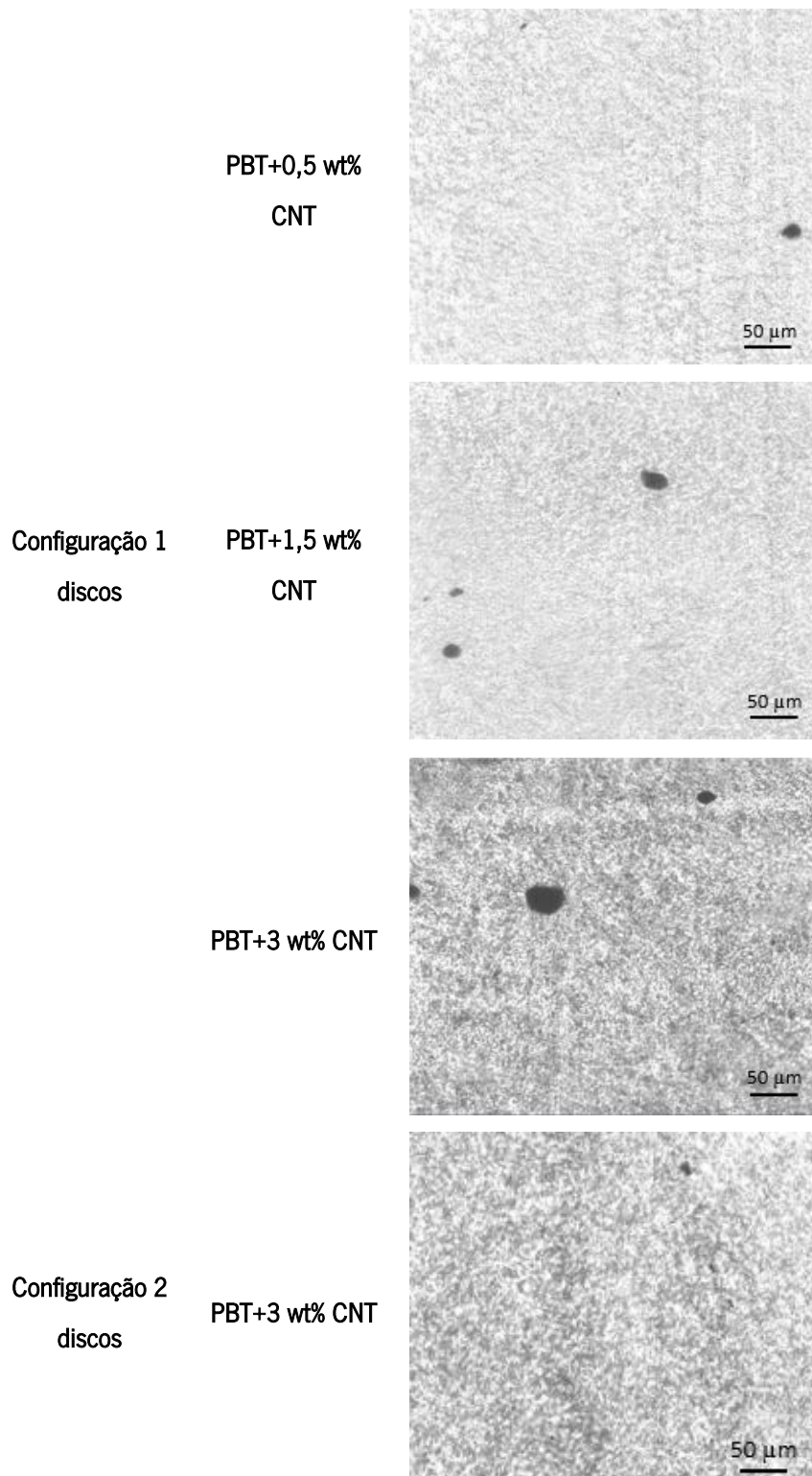


Figura 14. Análise morfológica dos discos dos nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2 (ampliação 20 x 2.5)



Na Tabela 10, apresenta-se os valores da fração de área de aglomerados (A_r), número total de aglomerados (N) e área média de aglomerados (A_m).

Tabela 10. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N) e área média de aglomerados (A_m) para os discos dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT (Configuração 1) e 3 wt% CNT (Configuração 2)

		A_m (μm^2)*	A_r (%)	N (mm^2)
Configuração 1 discos	PBT+0.5 wt% CNT	51,6 \pm 0,6	0,33	13
	PBT+1.5 wt% CNT	58,7 \pm 0,7	0,96	84
	PBT+3 wt% CNT	31,0 \pm 0,2	1,47	431
Configuração 2 discos	PBT+3 wt% CNT	20,3 \pm 0,1	0,89	436

* Área média de aglomerados \pm intervalo de confiança de 95%

Foi possível verificar que o processo de compressão não induziu alterações significativas na dispersão e morfologia dos nanocompósitos, atendendo a algumas diferenças na estatística dos resultados. Assim, apesar do número total de aglomerados medidos ser em geral inferior para os discos, as razões de área de aglomerados são semelhantes e em especial, a área média dos aglomerados não aumentou significativamente após preparação dos discos por moldação por compressão, significando que não se verificou reaglomeração dos aglomerados de CNT.

2.2 Propriedades elétricas dos nanocompósitos

A percentagem de incorporação de CNT é possivelmente um dos fatores com maior importância para a condutividade elétrica (σ) dos nanocompósitos. Realizou-se o estudo da influência deste fator sobre os valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos processados com o objetivo



de detetar a percolação elétrica. Na Figura 15 podemos observar os valores médios da condutividade resultantes dos ensaios elétricos para o PBT e para os seus nanocompósitos. Na Tabela 12 encontram-se os valores da condutividade elétrica registados.

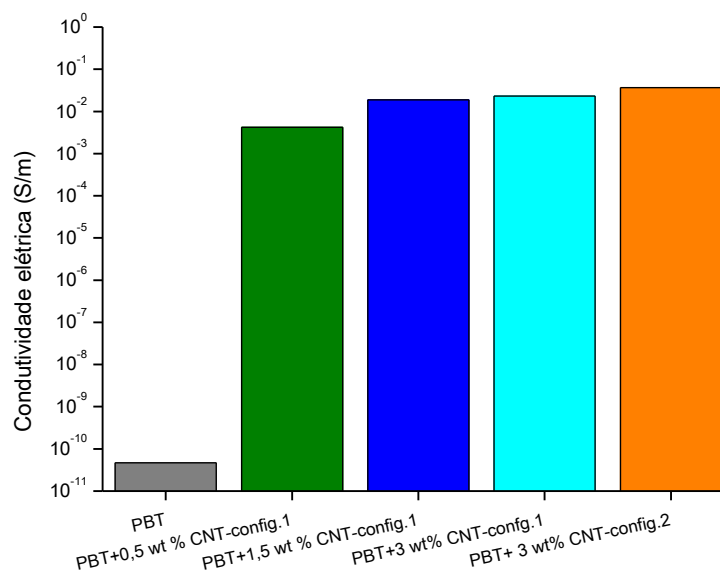


Figura 15. Condutividade elétrica do PBT e dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

Tabela 11. Resultados da condutividade elétrica do PBT e dos nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

Condutividade elétrica (S/m)		
Configuração 1	PBT	5×10^{-11}
	PBT + 0,5 wt% CNT	4×10^{-3}
	PBT + 1,5 wt% CNT	2×10^{-2}
	PBT + 3 wt% CNT	2×10^{-2}
Configuração 2	PBT + 3 wt% CNT	4×10^{-2}



Os resultados obtidos para a condutividade elétrica dos nanocompósitos mostram um claro aumento dos valores quando comparados com a condutividade elétrica do PBT, passando de 1×10^{-11} para 1×10^{-3} , um aumento de aproximadamente 8 ordens de grandeza. Este resultado mostra que a incorporação de CNT na matriz polimérica, mesmo que em pequena percentagem, promoveu um forte aumento da condutividade elétrica. O PBT virgem possui um valor de condutividade elétrica típica de um material isolador, enquanto que os nanocompósitos apresentam valores de condutividade elétrica típicos de materiais semicondutores (Anexo 3).

Verifica-se que os nanocompósitos apresentam valores de condutividade elétrica entre 4×10^{-3} e 4×10^{-2} . O valor mais elevado de condutividade elétrica corresponde à composição de 3 wt% CNT não funcionalizados da Configuração 2. Este resultado ve ser devido ao facto destes nanocompósitos possuírem uma melhor dispersão como foi possível observar pela análise microscópica. Uma maior dispersão levou à formação de uma rede condutora capaz de transferir a corrente elétrica com uma maior facilidade.

2.3 Propriedades térmicas e caracterização estrutural

O efeito da incorporação de CNT na cristalização do PBT foi analisado através de ensaios de DSC.

As curvas da Figura 16, 17 e 18 são resultantes do primeiro aquecimento, arrefecimento e segundo aquecimento, respetivamente

A Tabela 12 apresenta resumidamente os resultados obtidos no primeiro e segundo aquecimento: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c). Por sua vez, a Tabela 13, apresenta os resultados obtidos no arrefecimento: temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c)

A análise do primeiro aquecimento permite obter informações sobre as características térmicas e cristalinidade do material extrudido e caracterizar o efeito da adição de CNT sobre estas características do polímero. O segundo aquecimento fornece indicações acerca do comportamento térmico do compósito arrefecido em condições quiescentes e a velocidade controlada.

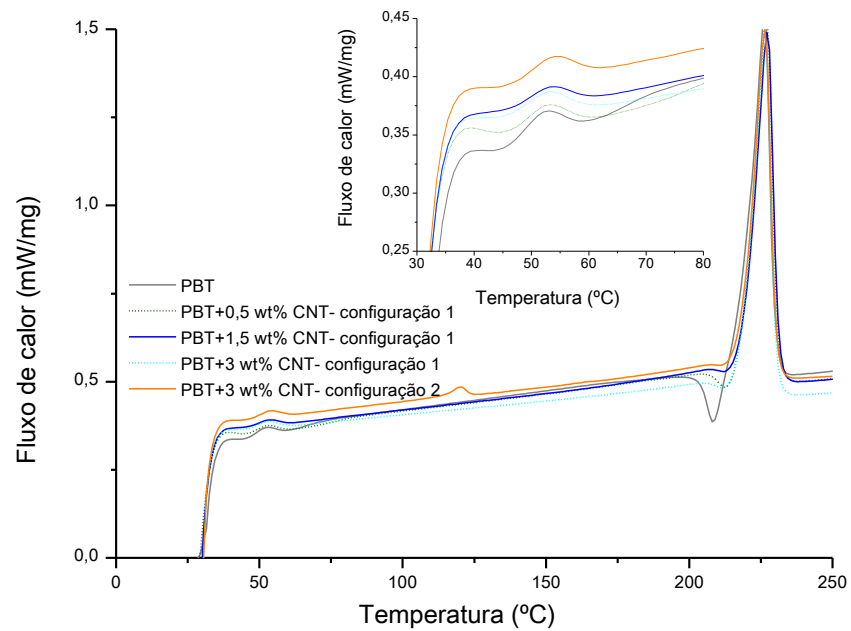


Figura 16. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 1º aquecimento do PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

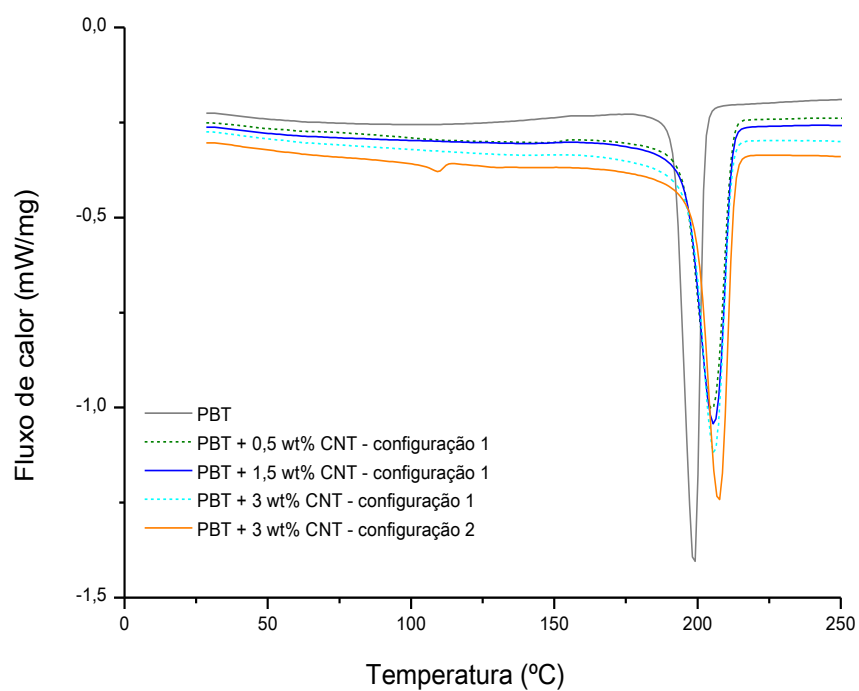


Figura 17. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao arrefecimento do PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

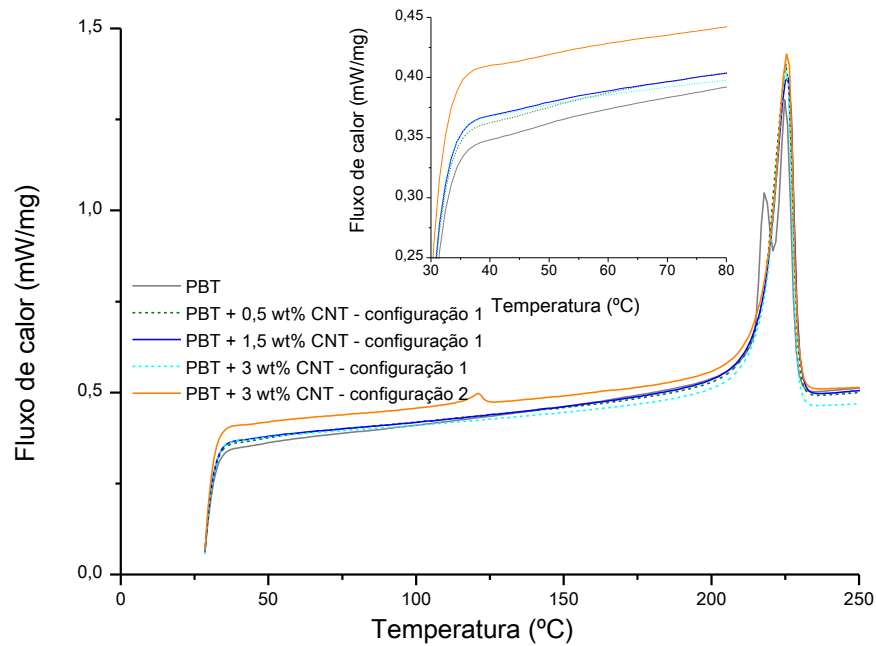


Figura 18. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 2º arrefecimento do PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

Tabela 12. Resultados de DSC obtidos para o 1º e 2º aquecimento para o PBT e nanocompósitos com 0.5, 1.5, 3 wt% CNT, preparados com a Configuração 1, e 3 wt% CNT, preparados com a Configuração 2

		1º Aquecimento				2º Aquecimento			
		Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	x_c (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	x_c (%)
Configuração 1	PBT	42,5±5,7	226,3±0,3	49,7±1,3	34,4±0,9	50,4 ±0,8	225,0±0,1	49,6±2,8	34,0±1,9
	PBT+0,5 wt% CNT	49,4±5,4	227,1±0,2	44,9±1,6	31,2±1,1	57,6 ±3,4	225,3±0,1	57,1±0,5	39,7±0,3
	PBT+1,5 wt% CNT	52,9±4,8	227,4±0,3	44,1±0,4	31,0±0,2	52,9 ±5,1	225,7±0,2	57,3±0,2	40,3±0,2
	PBT+3 wt% CNT	44,7±0,3	226,6±0,1	43,8±0,6	31,2±0,4	53,5 ±1,8	225,3±0,1	56,2±0,9	40,0±0,7
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	47,5±0,2	226,5±0,1	43,0±0,2	31,6±0,1	54,6 ±6,1	225,8±0,1	58,1±0,7	41,5±0,5



Tabela 13. Resultados obtidos através do ensaio de DSC do arrefecimento para o PBT e nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
Configuração 1	PBT	198,8±0,2	49,3±2,7
	PBT+0,5 wt% CNT	204,8±0,2	54,8±1,1
	PBT+1,5 wt% CNT	205,6±0,2	54,4 ±1,3
	PBT+3 wt% CNT	205,8±0,7	52,3±1,2
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	207,4±0,1	54,2 ±0,7

A análise da Figura 16, relativa ao primeiro aquecimento, permite observar que os materiais apresentam tensões residuais devido ao efeito do processamento e do arrefecimento rápido, que originam a “cristalização a frio” a uma temperatura mesmo abaixo do ponto de fusão. É possível observar ainda que os nanocompósitos possuem uma menor “cristalização a frio” comparativamente com o PBT. Tal efeito pode dever-se ao facto de as cadeias de polímero já terem os seus movimentos restringidos pela presença dos CNT.

Como pode ser observado (Figura 16 e 18), a incorporação de CNT na matriz de PBT não afetou a temperatura de fusão de nanocompósitos, uma vez que não alterou significativamente a mesma.

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos aumentou com a introdução de CNT. Este efeito pode ser resultante da redução da mobilidade dos segmentos das cadeias macromoleculares de PBT devido à presença dos CNT [64]. Shen et al [65] sugerem que a formação de uma rede de CNT causa um efeito de confinamento da dinâmica molecular, reduzindo a sua mobilidade, o que aumenta T_g.

O grau de cristalinidade (*X_c*) foi obtido de acordo com equação 3 e encontra-se descrito na Tabela 12. Pela análise da tabela, é evidente a diminuição do valor do grau de cristalinidade com a presença de CNT no primeiro aquecimento, passando de 34% para 31%. No entanto, no segundo aquecimento verifica-se o efeito contrário, ocorrendo um aumento do grau de cristalinidade após a adição



de CNT. É de salientar que estas diferenças observadas para a entalpia e grau de cristalinidade entre o 1º e o 2º aquecimento podem ser, pelo menos em parte, devidas à dificuldade em determinar corretamente a entalpia de fusão para o 1º aquecimento, devido à interferência do pico de cristalização que se observa a uma temperatura muito próxima da fusão. Este fenómeno de cristalização a frio referido acima não se observa no 2º aquecimento, para os materiais arrefecidos em condições quiescentes, facilitando a quantificação do grau de cristalinidade. A cristalinidade do PBT medida no 2º aquecimento é de 34%, enquanto que para os nanocompósitos é de cerca de 40%, independentemente da composição ou da configuração do parafuso usada. Com a introdução de reforço, verificou-se um aumento de cerca de 5% do grau de cristalinidade. O aumento do grau de cristalinidade devido à presença de CNT pode estar associado à ocorrência de nucleação por parte dos CNT como também ao aumento do grau de dispersão.

Como pode ser observado na Figura 18, correspondente ao segundo aquecimento, o PBT puro possui dois picos de fusão em torno de 210°C e 225°C. A presença de múltiplos picos de fusão é um fenómeno característico do PBT e de outros poliésteres, sendo já reportado em vários estudos [48] [67]. Fangjuan et al [48] e Ania et al [66] justificam que a existência desses picos pode estar associada à presença de regiões cristalinas com diferentes morfologias. Os picos observados a temperaturas mais baixas representam a fusão de esferulites imperfeitas ou pequenas, enquanto que os obtidos a temperaturas mais elevadas representam esferulites com estrutura mais perfeita. Broza et al [50] observaram a existência de “dupla fusão” para o PBT interpretada em termos de processos de recristalização que ocorrem durante o segundo aquecimento, normalmente designada de cristalização a frio. Prado et al [67] associaram a existência de dupla fusão com o processo de fusão-recristalização, ou seja, as lamelas mais finas reorganizam-se, dando origem a lamelas mais espessas com pontos de fusão mais elevados.

Com a adição de CNT na matriz PBT há o desaparecimento do duplo pico de fusão observado no 2º aquecimento, passando os nanocompósitos a apresentar somente um pico de fusão. Este facto sugere que os CNT afetam o processo de recristalização ou cristalização a frio [49].

A Figura 17 corresponde às curvas de DSC obtidas no arrefecimento. Os CNT facilitam a cristalização durante o arrefecimento, ou seja, os picos de cristalização das curvas de DSC dos nanocompósitos deslocam-se para temperaturas mais elevadas (cerca de 6°C mais elevada quando comparado com o PBT). Este resultado mostra que a incorporação de CNT na matriz provoca um



aumento da temperatura de cristalização, o que indica a eficiência dos CNT como agentes de nucleação para a cristalização do PBT. Assim, a incorporação de uma quantidade muito pequena de CNT na matriz de PBT pode iniciar a cristalização a temperaturas mais elevadas e aumentar a cristalização dos compostos através de nucleação heterogênea. O efeito do aumento da temperatura de cristalização (T_c) foi também constatado por outros investigadores. Fangjuan et al [48] em estudos de cristalização de PBT com MWCNT verificaram que a incorporação de 0,5 wt% de nanotubos na matriz, aumentava a T_c aproximadamente cerca de 14°C , sendo que, com o aumento de CNT na matriz, a T_c aumentou cerca de 18°C com a incorporação de 1,5 wt% de CNT. Noutro estudo realizado por Saligheh et al [49] refere-se que a incorporação de CNT na matriz de PBT induziu um aumento da temperatura de cristalização. Neste estudo constatou-se que, para a incorporação de 4 wt% de nanotubos de carbono, a T_c atingiu um valor cerca de 9°C mais elevado que o PBT.

2.4 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos vários nanocompósitos produzidos e verificar o efeito da incorporação de CNT na matriz polimérica, foram realizados ensaios de tração aos diferentes filamentos obtidos. A partir destes ensaios, foi possível determinar diferentes propriedades mecânicas como módulo de Young, tensão de rotura e deformação de rotura. É de salientar que não foi possível medir os valores de tensão de cedência e deformação de cedência. O PBT utilizado neste estudo não apresenta um ponto de cedência dado tratar-se de um polímero com elevada rigidez.

Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 14.



Tabela 14. Resultados obtidos através do ensaio de tração para os nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

		Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)	Módulo de Young (GPa)
Configuração 1	PBT	42,5±1,9	4,5±1,3	1,9±0,2
	PBT+0,5 wt% CNT	45,6±1,5	5,1±0,9	1,8±0,3
	PBT+1,5 wt% CNT	49,9±7,5	5±1,2	2,1±0,3
	PBT+3 wt% CNT	54,2±4,1	4±0,8	2,1±0,2
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	53,1 ±4,3	4,5±0,8	2,1±0,4

Na Figura 19 estão representados exemplos de gráficos tensão-deformação para cada um dos nanocompósitos em estudo.

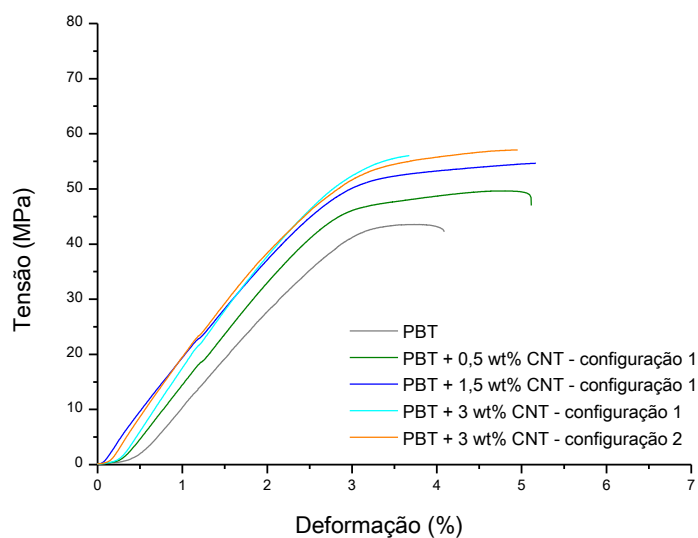


Figura 19. Curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2



Através da análise da Figura 20 a) e b) mostra que a incorporação de CNT produziu um aumento significativo do módulo de Young e da tensão de rotura, e que este aumento é mais significativo com o aumento da concentração de CNT.

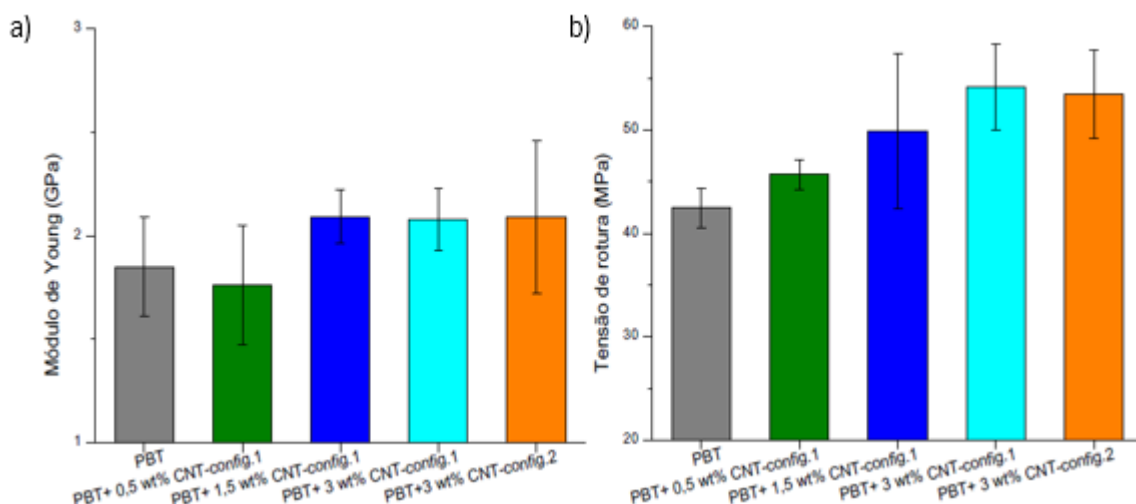


Figura 20. a) Módulo de Young b) tensão de rotura para os nanocompósitos com 0.5, 1.5 e 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

Este aumento significativo de rigidez e tensão de rotura não afetou no entanto a deformação à rotura (Figura 21), que se mantém aproximadamente constante, ou até um pouco superior.

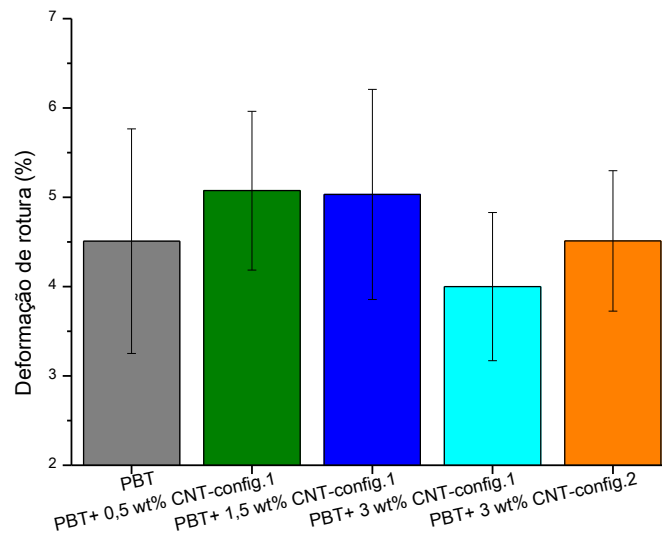


Figura 21. Deformação de rotura para os nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT da Configuração 1 e 3 wt% CNT da Configuração 2

Estudos anteriores também revelam aumento das propriedades mecânicas com a incorporação de CNT. Mago et al [68] relataram um aumento do módulo de elasticidade de 1,36 GPa (PBT) para 1,5 GPa com PBT+2 wt% MWCNT. Kwiatkowska et al [69] observaram que o módulo de elasticidade foi praticamente inalterado com a adição de MWCNT na matriz polimérica de PBT. Neste estudo, a análise morfológica relevou a existência de uma fraca interface entre o reforço e a matriz que não se revelou suficiente para transferir a carga entre o PBT e os CNT, sendo esta a explicação atribuída para o ligeiro aumento das propriedades mecânicas. Broza et al [50] mostraram que os resultados obtidos para os testes de tração de PBT e dos seus nanocompósitos indicam que a dispersão de CNT em PBT melhora a tensão e a deformação dos mesmos. Foi possível observar que, com o aumento de carga de CNT de 0,01 para 0,1 wt%, ocorreu um aumento do módulo de elasticidade, tensão de rotura e deformação de rotura dos nanocompósitos, sendo este fenómeno atribuído a um melhor desempenho dos CNT quando incorporados no PBT. Saligheh et al [70] mostraram que, em comparação com as nanofibras de PBT puro a tensão das nanofibras de PBT com 1 wt% MWCNT compostas com aumentou 35% e o módulo de elasticidade aumentou 17%. A deformação de rotura aumentou com a incorporação de uma pequena quantidade de MWCNT (0,5 wt%) e quando o seu valor aumentou para 1 wt% ocorreu uma diminuição



deste mesmo valor. A melhoria da tensão e do módulo de elasticidade indicou que as nanofibras são mais fortes e mais resistentes à deformação. Este resultado foi relacionado com a maior cristalinidade e alta orientação das cadeias moleculares das nanofibras compostas com 1 wt%. Com o aumento da concentração de CNT, a aglomeração dos CNT tem lugar, o que seguidamente diminui o seu grau de orientação em relação ao eixo da fibra. Uma interação fraca entre CNT e cadeias moleculares do polímero faz com que não haja transferência de carga para os CNT, resultando numa diminuição da tensão.

3. Efeito da funcionalização dos nanotubos de carbono

3.1 Morfologia dos nanocompósitos

Tal como foi referido anteriormente, um dos objetivos deste trabalho é estudar o efeito da funcionalização sobre as propriedades finais dos nanocompósitos. Como tal, neste ponto apresentam-se os resultados dos ensaios experimentais realizados para a análise deste aspeto.

Na Figura 24, visualizam-se as imagens obtidas por microscopia ótica de campo claro para os nanocompósitos com 3 wt % CNT não-funcionalizados e 3 wt % CNT funcionalizados extrudidos utilizando a Configuração 1 e 2, para comparar as diferenças observadas entre os nanocompósitos com CNT funcionalizados e não funcionalizados.

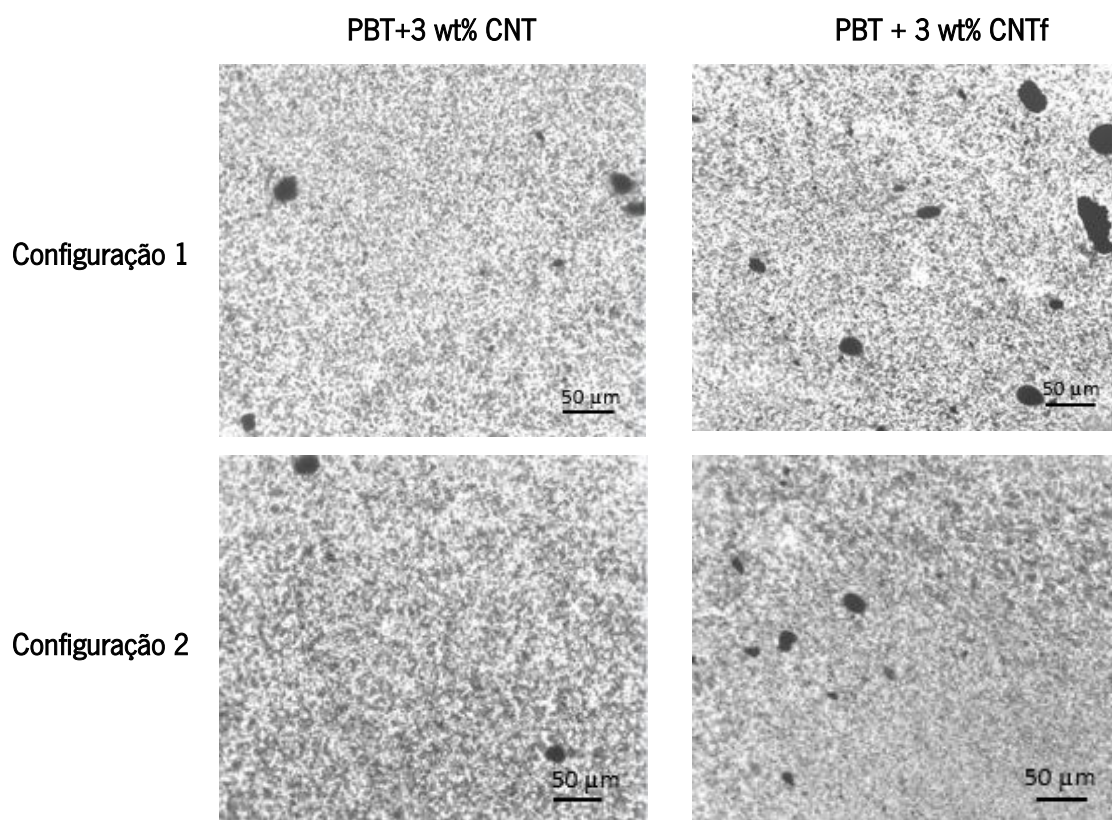


Figura 22. Análise morfológica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2 (ampliação 20 x 2.5)

Na Tabela 14, apresentam-se os resultados obtidos para a fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados por unidade de área (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados para cada tipo de nanocompósito.



Tabela 15. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNT f obtidos com a Configuração 1 e 2.

		$A_m (\mu m^2)^*$	$A_r (\%)$	$N (mm^{-2})$	$A_{x50} (\mu m^2)$	$A_{x90} (\mu m^2)$
Configuração 1	PBT+3 wt% CNT	33,3±0,1	1,70	510	46	478
	PBT+3 wt% CNTf	66,9±0,4	2,74	409	451	1415
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	25,2±0,1	0,86	306	22	346
	PBT+3 wt% CNTf	54,1±0,4	1,48	272	252	720

* Área média de aglomerados \pm intervalo de confiança de 95%

A redução do tamanho dos aglomerados de CNT, isto é, dispersão, geralmente ocorre através de mecanismos de rotura e/ou erosão dos aglomerados durante a mistura, como foi já anteriormente referido. Neste estudo observou-se que os nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados, tanto para a Configuração 1 como para a 2, apresentam um maior número de aglomerados com áreas pequenas comparativamente com os nanocompósitos com 3 wt% CNT funcionalizados, que possuem menos aglomerados, no entanto com áreas visivelmente maiores. Este facto pode estar relacionado com a existência de uma maior viscosidade do fundido nos nanocompósitos com CNT não funcionalizados [71], que conduz a maior contribuição do processo de rotura de aglomerados de CNT o que origina aglomerados menores. No caso dos nanocompósitos funcionalizados, uma viscosidade do fundido inferior leva à redução do processo de rotura propiciando o fenómeno de erosão que é um processo de dispersão mais demorado e portanto, para tempos de residência semelhantes, origina aglomerados de maiores dimensões.

Para uma melhor visualização dos aglomerados nos nanocompósitos, e pelas razões já referidas anteriormente, apresenta-se na Figura 25 e 26 a distribuição cumulativa das áreas dos aglomerados para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf obtidos a partir da Configuração 1 e 2.

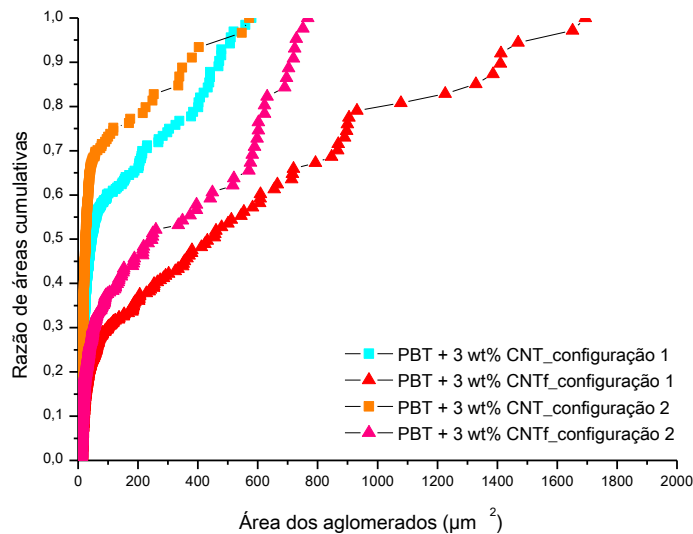


Figura 23. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

Por observação da Figura 23, é visível, para ambas as Configurações que para os nanocompósitos com 3 wt% CNT funcionalizados se encontram os aglomerados com dimensões maiores relativamente aos nanocompósitos com CNT não funcionalizados. Tanto para os nanocompósitos com CNT funcionalizados ou não funcionalizados, a Configuração 2 da extrusora apresenta sistematicamente áreas médias de aglomerados inferiores relativamente à Configuração 1, assim como fração de área inferior, o que confirma a maior eficiência da Configuração 2 para dispersar os aglomerados de CNT no PBT.

Na Figura 24 encontram-se as imagens obtidas por microscopia de campo claro dos discos produzidos para a realização de testes elétricos com material nanocompósito com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf das Configurações 1 e 2.

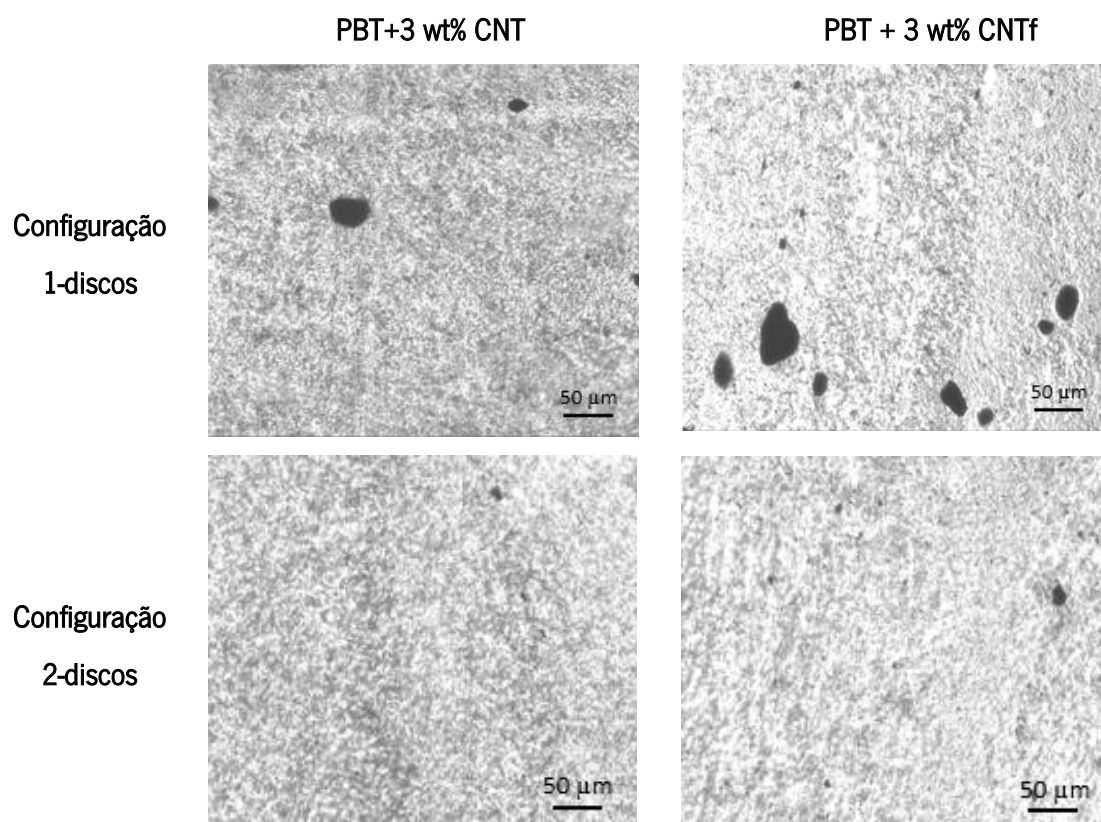


Figura 24. Análise morfológica dos discos dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2 (ampliação 20 x 2.5)

A Tabela 16 apresenta os valores da variação da fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados (N) e área média de aglomerados (A_m).



Tabela 16. Fração de área de aglomerados (Ar), número de aglomerados (N) e área média de aglomerados (Am) para os discos dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNT f da Configuração 1 e 2.

		Am (µm²)*	Ar (%)	N (mm²)
Configuração 1-discos	PBT+3 wt% CNT	31,0±0,2	1,47	431
	PBT+3 wt% CNTf	135,1±0,8	2,83	195
Configuração 2-discos	PBT+3 wt% CNT	20,3±0,1	0,89	436
	PBT+3 wt% CNTf	93,3±0,4	1,74	142

* Área média de aglomerados ± intervalo de confiança de 95%

Comparando os resultados das populações de aglomerados medidas nos discos com as dos filamentos extrudidos observa-se que, para os nanocompósitos com CNT não funcionalizados, a fração de área de aglomerados é aproximadamente a mesma, não aparentando ter havido fenômenos de reaglomeração. No entanto, para os nanocompósitos com CNT funcionalizados, a fração de área de aglomerados é um pouco superior, e está associada a um aumento da área média dos aglomerados assim como de uma redução de número de aglomerados por unidade de área, o que parece indicar a existência de reaglomeração (tanto para a Configuração 1 como para a Configuração 2).

A interface entre os CNT e a matriz polimérica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2 obtidos a partir da fieira foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

As figuras 25 a 28 que se seguem apresentam as imagens de SEM obtidas das superfícies de fratura dos respectivos nanocompósitos a duas ampliações diferentes. No Anexo 2 encontram-se mais imagens a diferentes ampliações.

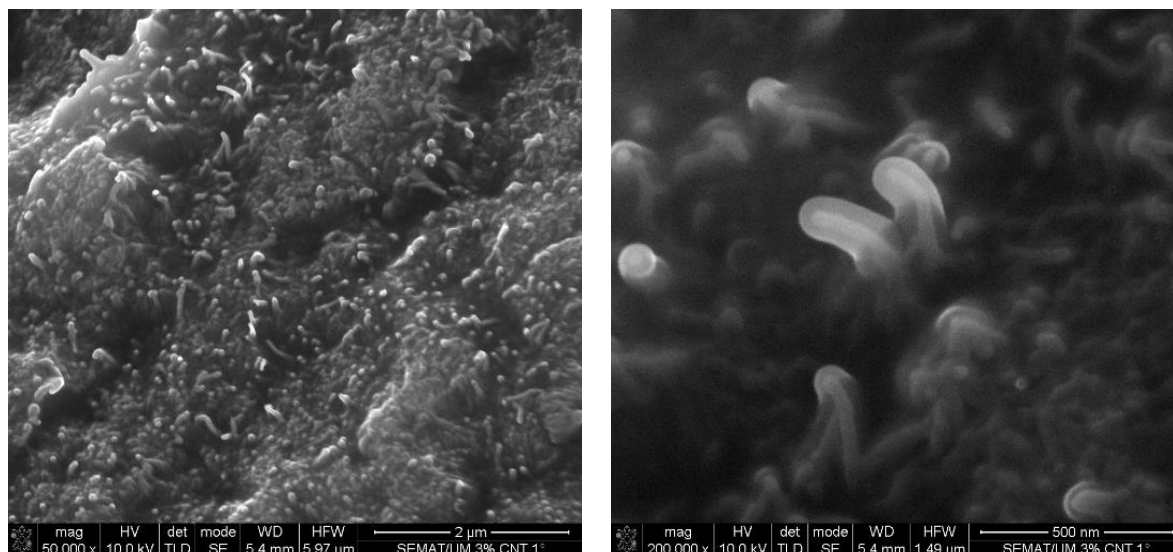


Figura 25. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da feira com 3 wt% CNT da configuração 1

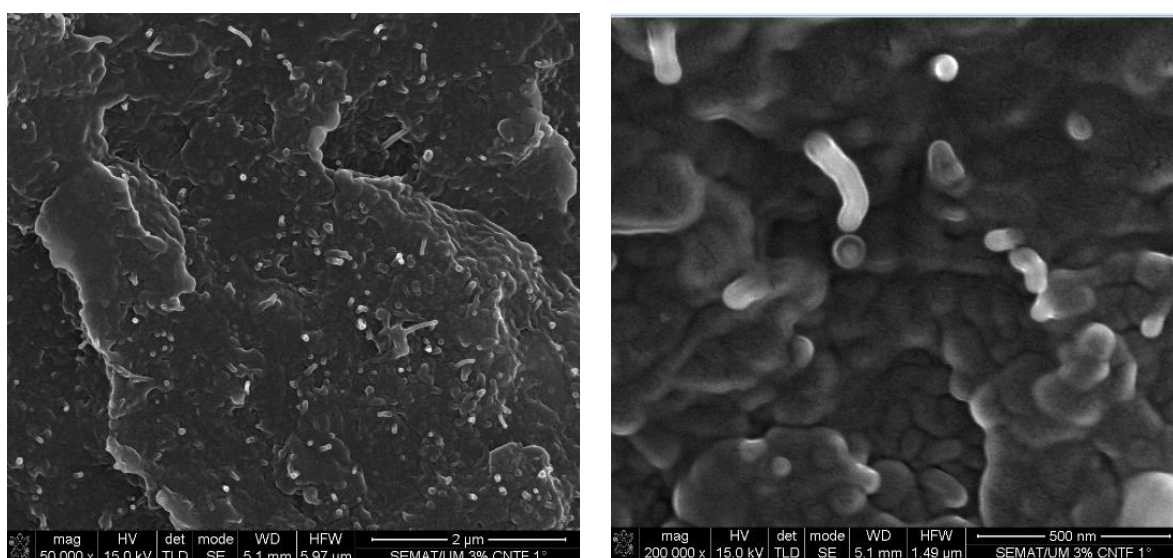


Figura 26. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da feira com 3 wt% CNTf da configuração 1

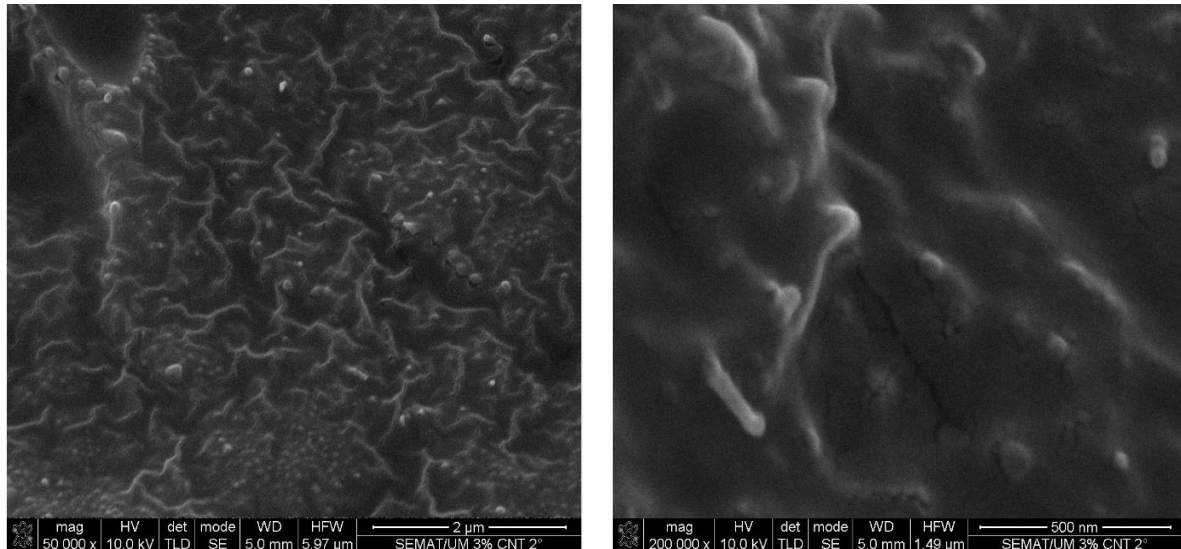


Figura 27. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNT da configuração 2

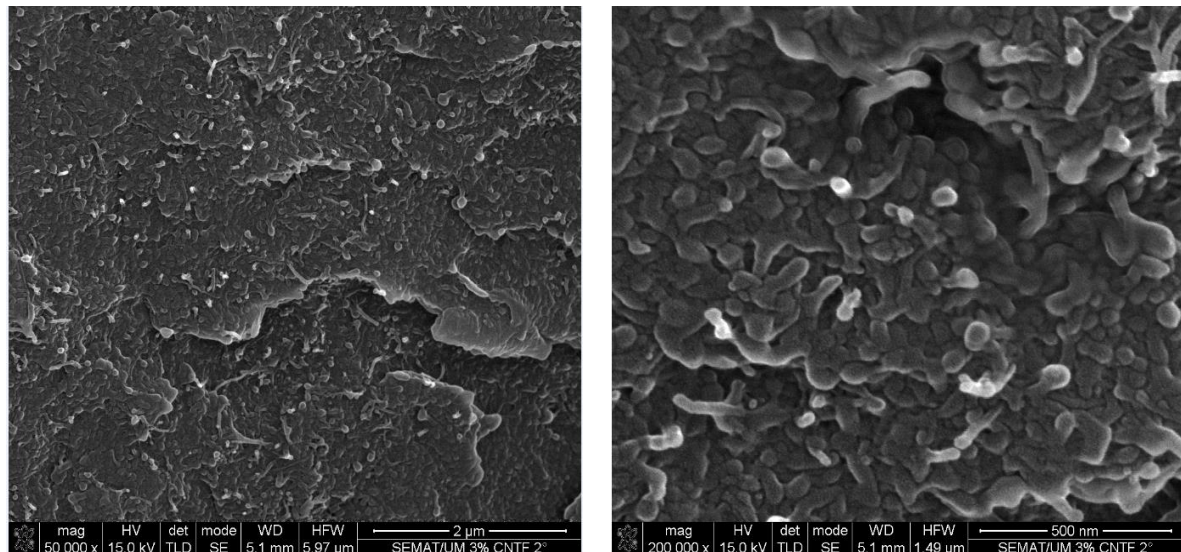


Figura 28. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNTf da configuração 2

Em todas as imagens de SEM observa-se boa distribuição dos CNT individualmente dispersos, assim como uma concentração de CNT bem dispersos, tanto para os nanocompósitos preparados com a Configuração 1 como com a Configuração 2. Observa-se também a estabelecimento de uma boa interface PBT/CNT, tanto para os CNT funcionalizados como não funcionalizados. O polímero molha



completamente o reforço, mostrando CNTs imersos na matriz polimérica, sugerindo assim uma boa adesão à mesma.

É possível observar ainda que os CNT quebram junto à superfície de rotura, demonstrando uma boa interação com a matriz polimérica, ficando claro que as ligações entre o PBT e os CNT são fortes.

3.2 Propriedades elétricas dos nanocompósitos

Na Figura 29 podemos observar os valores médios da condutividade resultante dos ensaios elétricos para os nanocompósitos com Nanotubos de Carbono funcionalizados e não funcionalizados. Na Tabela 17 encontram-se os valores de condutividade elétrica registados para os nanocompósitos referidos.

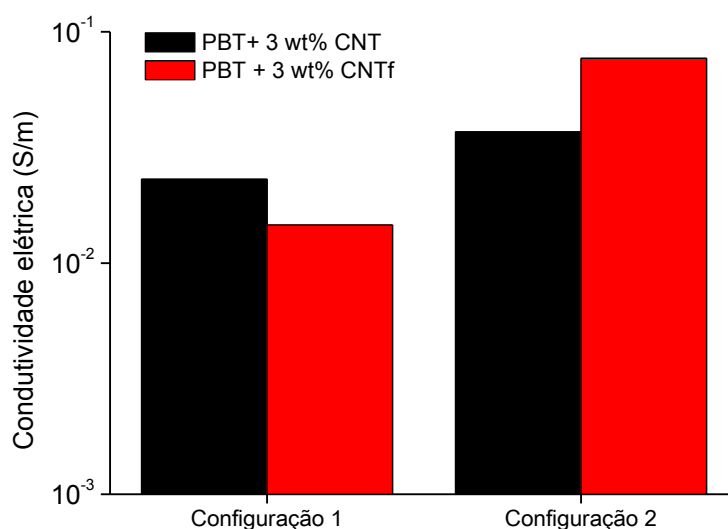


Figura 29. Condutividade elétrica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2



Tabela 17. Resultados da condutividade elétrica dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

		Condutividade elétrica (S/m)
Configuração 1	PBT + 3 wt% CNT	2×10^{-2}
	PBT + 3 wt% CNTf	2×10^{-2}
Configuração 2	PBT + 3 wt% CNT	4×10^{-2}
	PBT + 3 wt% CNTf	8×10^{-2}

Tendo em conta os resultados obtidos para os nanocompósitos da Configuração 1 verifica-se que a funcionalização não induziu alterações na condutividade elétrica, mantendo-se os nanocompósitos com ou sem funcionalização com os mesmos valores de condutividade (2×10^{-2}).

No entanto, foi possível observar uma maior condutividade elétrica para os nanocompósitos da Configuração 2. Este resultado está relacionado com a maior dispersão de CNT apresentada nestes compósitos. Para esta configuração a funcionalização provocou um aumento da condutividade.

3.3 Propriedades térmicas e caracterização estrutural

Nas Figuras 30, 31 e 32 estão representadas as curvas resultantes do ensaio de DSC do primeiro aquecimento, arrefecimento e segundo aquecimento, respetivamente.

As Tabelas 18 e 19 apresentam resumidamente os resultados obtidos.

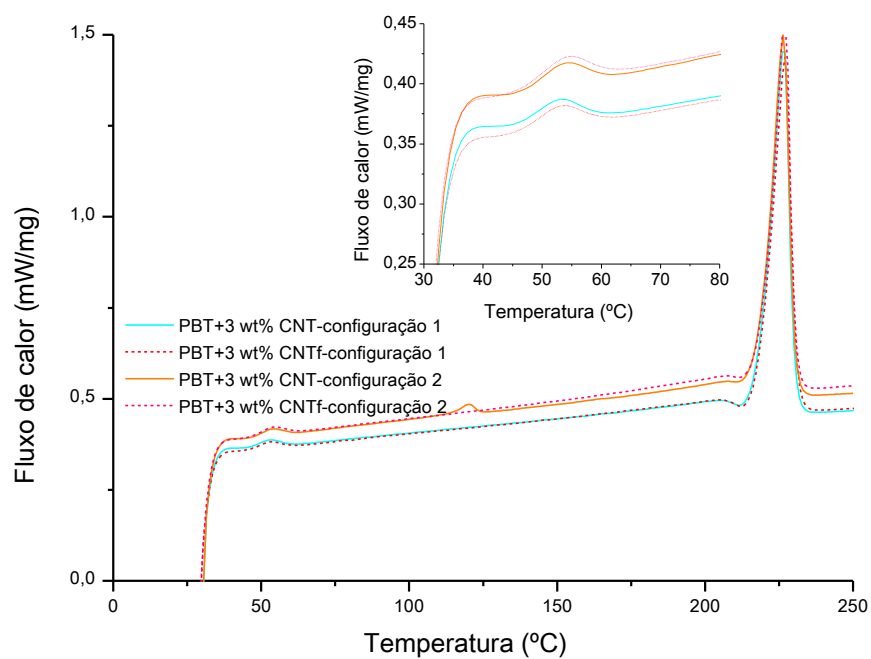


Figura 30. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 1º aquecimento dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

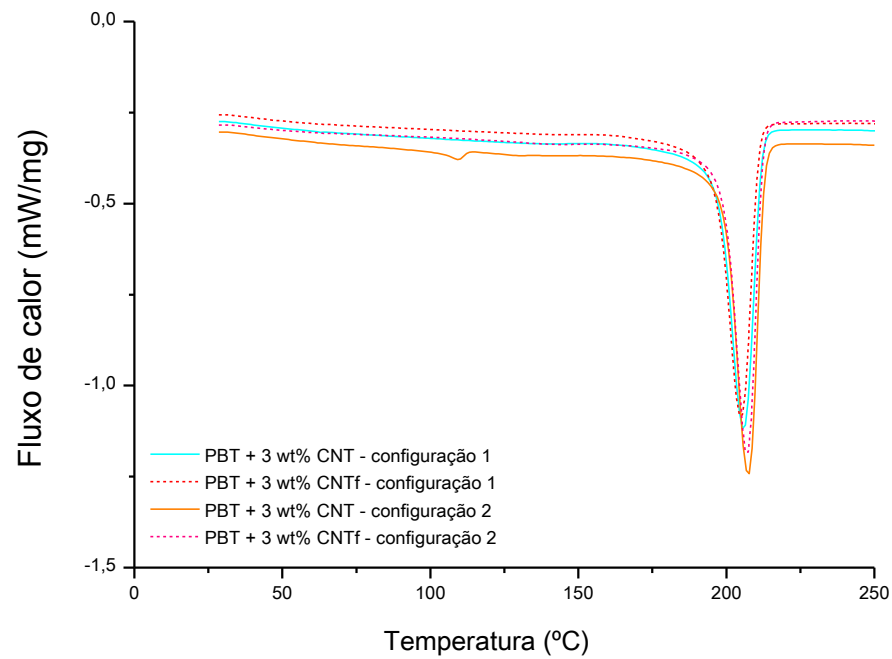


Figura 31. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao arrefecimento dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

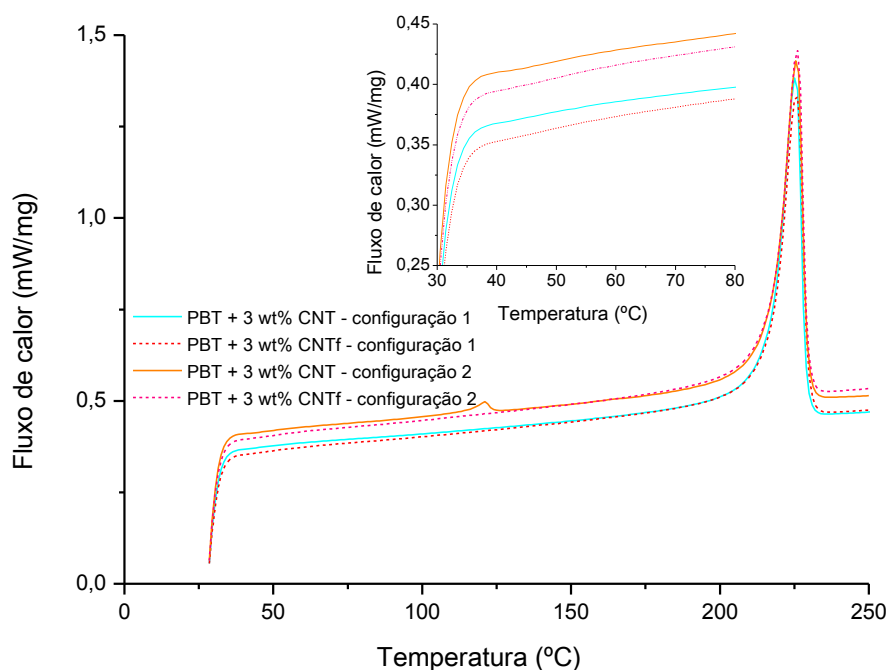


Figura 32. Curvas do ensaio de DSC correspondentes ao 2º aquecimento dos nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

Tabela 18. Resultados de DSC obtidos para o 1º e 2º aquecimento para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

		1º Aquecimento				2º Aquecimento			
		T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	x _c (%)	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
Configuração 1	PBT+3 wt% CNT	44,7±0,3	226,6±0,1	43,8±0,6	31,2±0,4	53,6 ±1,9	225,3±0,1	56,2±0,9	40,01±0,7
	PBT+3 wt% CNTf	47,6±0,2	227,0±0,2	42,9±0,1	30,6±0,1	58,0 ±2,5	225,7±0,2	56,2±0,8	40,1±0,6
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	47,5±0,2	226,5±0,1	43,0±0,2	31,6±0,1	54,6 ±6,1	225,8±0,1	58,1±0,7	41,5±0,5
	PBT+3 wt% CNTf	47,6±0,2	226,8±0,1	43,4±1,1	31,0±0,8	51,2 ±0,6	225,9±0,1	54,5 ±0,1	41,7 ±0,1



Tabela 19. Resultados obtidos através do ensaio de DSC do arrefecimento para o PBT e nanocompósitos 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
Configuração 1	PBT+3 wt% CNT	205,9±0,7	52,3±1,2
	PBT+3 wt% CNTf	204,9±0,1	52,9±0,8
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	207,4±0,1	54,2±0,7
	PBT+3 wt% CNTf	206,9±0,2	55,9±0,5

Para o primeiro aquecimento a temperatura de transição vítrea apresenta um pequeno aumento do compósito com CNT para o compósito com CNT funcionalizados da Configuração 1 (de 45 para 48 °C), e manteve-se aproximadamente igual (48°C) na Configuração 2. O grau de cristalinidade, e também a temperatura de fusão, mantiveram-se próximos para todos os nanocompósitos independentemente da Configuração utilizada.

Também se observa um aumento da T_g do 1º para o 2º aquecimento, tal como referido anteriormente, no entanto não se verifica um efeito significativo da funcionalização. No que diz respeito à temperatura de fusão, entalpia de cristalização e grau de cristalinidade as alterações observadas são pequenas, e podem estar associadas à dispersão usando diferentes configurações de parafuso. Em particular, observa-se grau de cristalinidade ligeiramente superior para os nanocompósitos formados com a Configuração 2. Relativamente à temperatura de cristalização, vários estudos associam o seu aumento da com a dispersão homogênea de CNT nas matrizes poliméricas, uma vez que a dispersão dos CNT pode afetar a eficiência da nucleação [60] [64] [68]. Também no presente trabalho se pode constatar que os valores de temperatura de cristalização mais elevados são observados para os nanocompósitos da Configuração 2, aqueles que possuem uma melhor dispersão.



3.4 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos

Os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos para os nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados e 3 wt% CNT funcionalizados encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Resultados do ensaio de tração para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

		Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)	Módulo de Young (GPa)
Configuração 1	PBT+3 wt% CNT	54,2±4,1	4,0±0,8	2,1±0,1
	PBT+3 wt% CNTf	59,0±9,7	3,5±0,3	2,5±0,2
Configuração 2	PBT+3 wt% CNT	53,1±4,3	4,5±0,8	2,1±0,4
	PBT+3 wt% CNTf	59,0±3,5	3,6±0,2	2,3±0,1

Na Figura 35, estão representados as curvas tensão- deformação obtidos para cada um dos nanocompósitos em estudo. Como explicado anteriormente, o PBT utilizado neste estudo não possui um ponto de cedência bem definido, apresentando apenas uma mudança de declive. Devido a este facto caracterizou-se o comportamento à tração dos nanocompósitos em termos de tensão e deformação de rotura, assim como o módulo de Young.

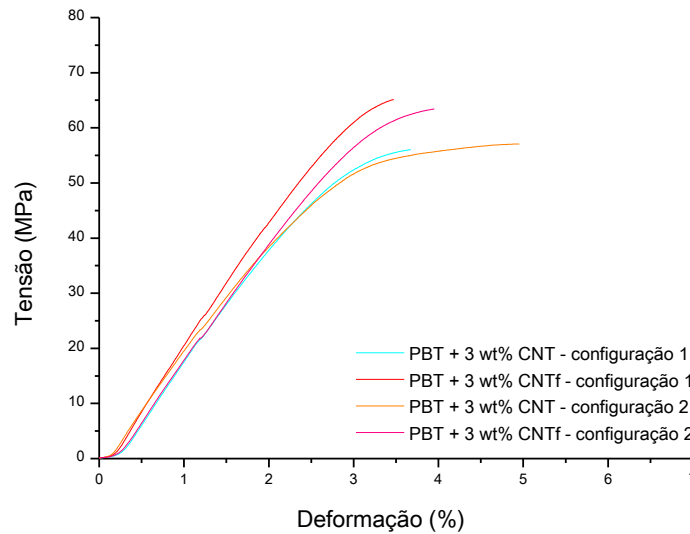


Figura 33. Curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

A Figura 34 a), representando a tensão de rotura, mostra que os nanocompósitos com 3 wt% de Nanotubos de Carbono funcionalizados apresentam maior tensão de rotura do que os nanocompósitos com 3 wt% de Nanotubos de Carbono não funcionalizados. A funcionalização contribuiu para um aumento da tensão de rotura.

A Figura 34 b) corresponde à da deformação à rotura dos nanocompósitos em estudo. A funcionalização não contribuiu para um aumento da deformação à rotura, no entanto também não afetou negativamente a deformação de rotura, levando a uma resposta mais constante (redução considerável do desvio padrão).

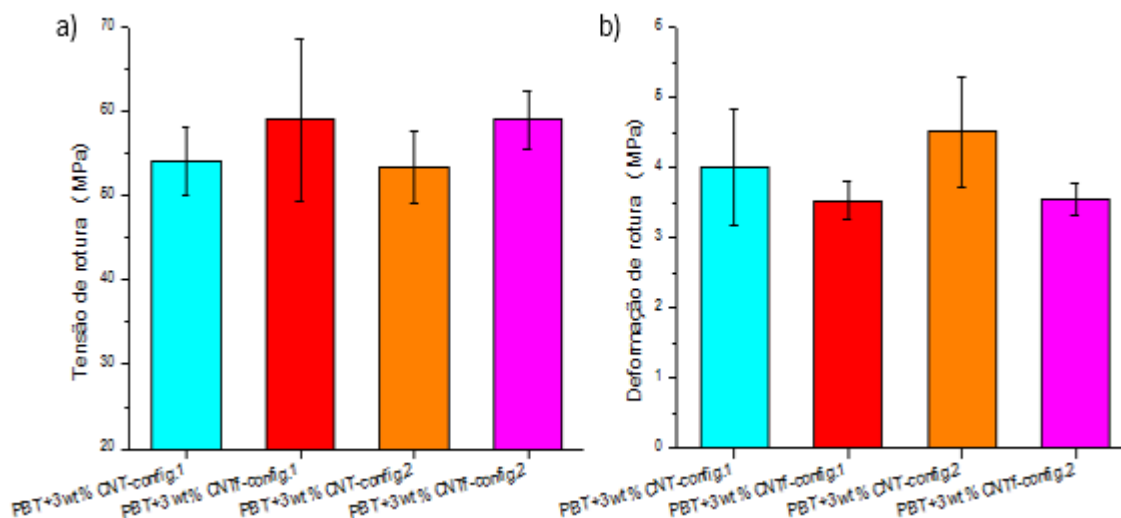


Figura 34. a) Tensão de rotura b) Deformação de rotura para os nanocompósitos 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

Observa-se também pela Figura 35 que os nanocompósitos com 3 wt% de Nanotubos de Carbono funcionalizados apresentam valores de módulo de Young mais elevados do que os nanocompósitos com 3 wt% de Nanotubos de Carbono não funcionalizados. A justificação para o módulo de Young ser superior nos nanocompósitos com CNT funcionalizados deve estar no desenvolvimento de uma melhor interface entre o PBT e os CNT, uma vez que o objetivo da funcionalização é promover uma melhor interação entre o polímero e o reforço. Isto é, a interface dos nanocompósitos com 3 wt% nanotubos de carbono funcionalizados é suficiente para obter uma transferência de força da matriz para os CNT mais eficiente e apesar de ter uma fração dispersa menor, o efeito que faz de reforço é maior.

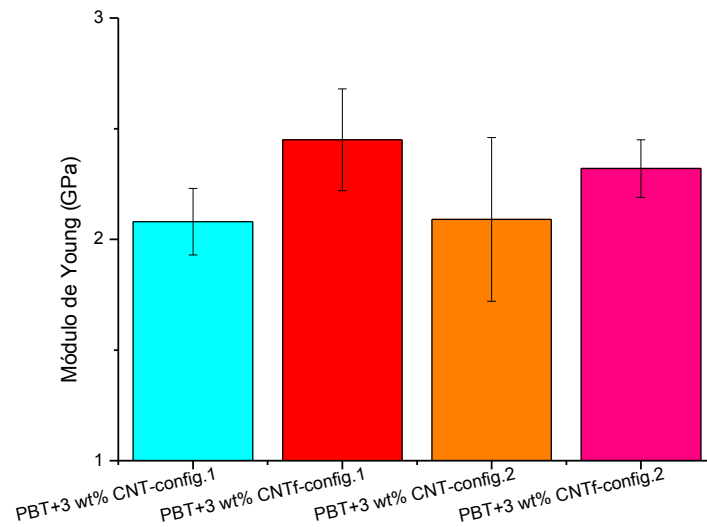


Figura 35. Módulo de Young para os nanocompósitos com 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf da Configuração 1 e 2

4. Evolução da dispersão de CNT ao longo do parafuso

4.1 Morfologia dos nanocompósitos

Neste ponto apresenta-se um conjunto de resultados obtidos para compósitos preparados com ambas as configurações (Configuração 1 e 2) de modo a estudar a evolução da dispersão de CNT ao longo dos respectivos parafusos e comparar o efeito da configuração na dispersão dos mesmos.

Na Figura 36, estão representadas imagens obtidas por microscopia ótica de campo claro para os nanocompósitos de PBT+0,5 wt% CNT, PBT+1,5 wt% CNT, PBT+3 wt% CNT e PBT+3 wt% CNTf obtidos com a Configuração 1, ilustrando a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz

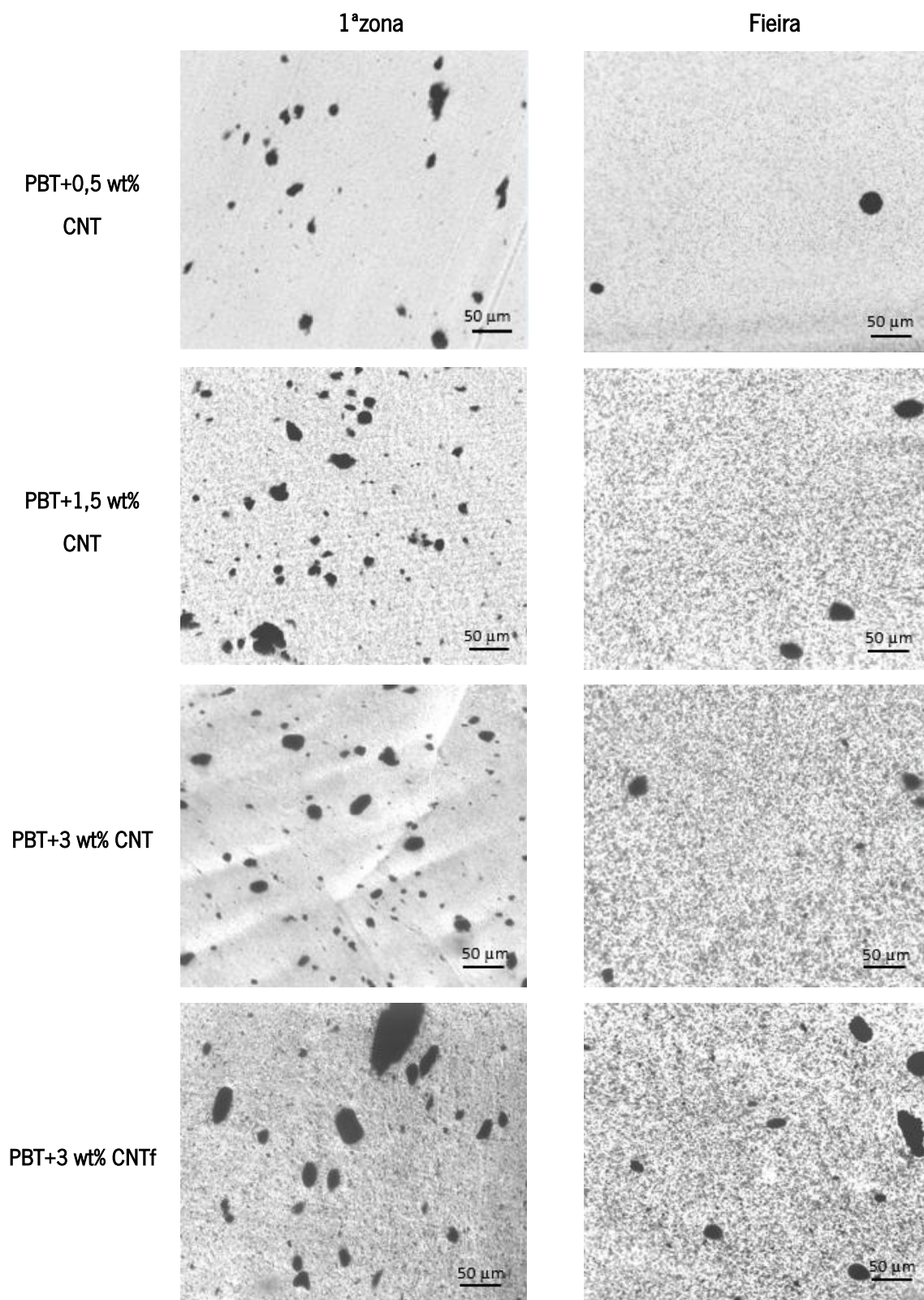


Figura 36. Análise morfológica dos nanocompósitos configuração 1 (ampliação 20 x 2.5)



Na Tabela 21, apresenta-se a variação da fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados por unidade de área e a área média de aglomerados (A_m) para cada nanocompósito.

Tabela 21. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados, (N) área média de aglomerados (A_m) para os nanocompósito da configuração 1.

		A_m (μm^2)*	Ar (%)	N (mm^2)	
Configuração 1	PBT+0,5 wt%	1ª zona	104,0±0,5	1,48	141
	CNT	Fieira	42,6±0,6	0,39	74
	PBT+1,5 wt%	1ª zona	92,4±0,3	3,39	367
	CNT	Fieira	43,8±0,3	0,98	238
	PBT+3 wt%	1ª zona	79,4±0,2	4,14	534
	CNT	Fieira	33,3±0,1	1,70	510
	PBT+3 wt%	1ª zona	97,6±0,5	5,59	574
	CNTf	Fieira	66,9±0,4	2,74	409

* Área média de aglomerados \pm intervalo de confiança de 95%

Tendo em conta os resultados obtidos, são notórias as diferenças entre os nanocompósitos recolhidos na 1ª zona e após passar a fieira, sendo os nanocompósitos de PBT com 0,5 wt% CNT a apresentar um menor número de aglomerados (1ª zona=141, Fieira=74) e os nanocompósitos com 3 wt% CNT por sua vez a apresentar um maior número de aglomerados (devido à maior concentração de CNT no compósito). Os nanocompósitos recolhidos da 1ª zona de mistura apresentam, para todas as composições, maiores razões de área e maiores áreas médias de aglomerados relativamente ao compósito extrudido, indicando menor grau de dispersão dos CNT. Este resultado faz sentido, uma vez que na 1ª zona de mistura o material fundido não passou ainda pelos elementos de dispersão onde é induzida a mistura, e são aplicadas tensões de corte suficientes para quebrar os aglomerados de CNT de forma eficiente de modo a dispersá-los homogeneamente na matriz. É também de notar que o efeito de dispersão é tanto maior quanto menor a quantidade de nanomaterial incorporada, ou seja, é mais



fácil dispersar eficientemente pequenas quantidades de CNT. Verifica-se também que os CNT não funcionalizados apresentam maior dispersão, relativamente a composição semelhante com CNT funcionalizados. Quer na 1ª zona como no extrudido apresentam menores razões de área e menores áreas médias de aglomerados.

O estudo da dispersão realizado com a configuração 2 do parafuso, para os compósitos com 3 %wt de CNT, permitiu recolher amostras em 3 zonas diferentes ao longo do parafuso. A dispersão foi analisada por microscopia ótica. Na Figura 37 apresentam-se imagens obtidas por microscopia de campo claro para os nanocompósitos de PBT+3 wt% CNT e PBT+3 wt% CNTf obtidos ao longo do parafuso e à saída da extrusora para a Configuração 2.

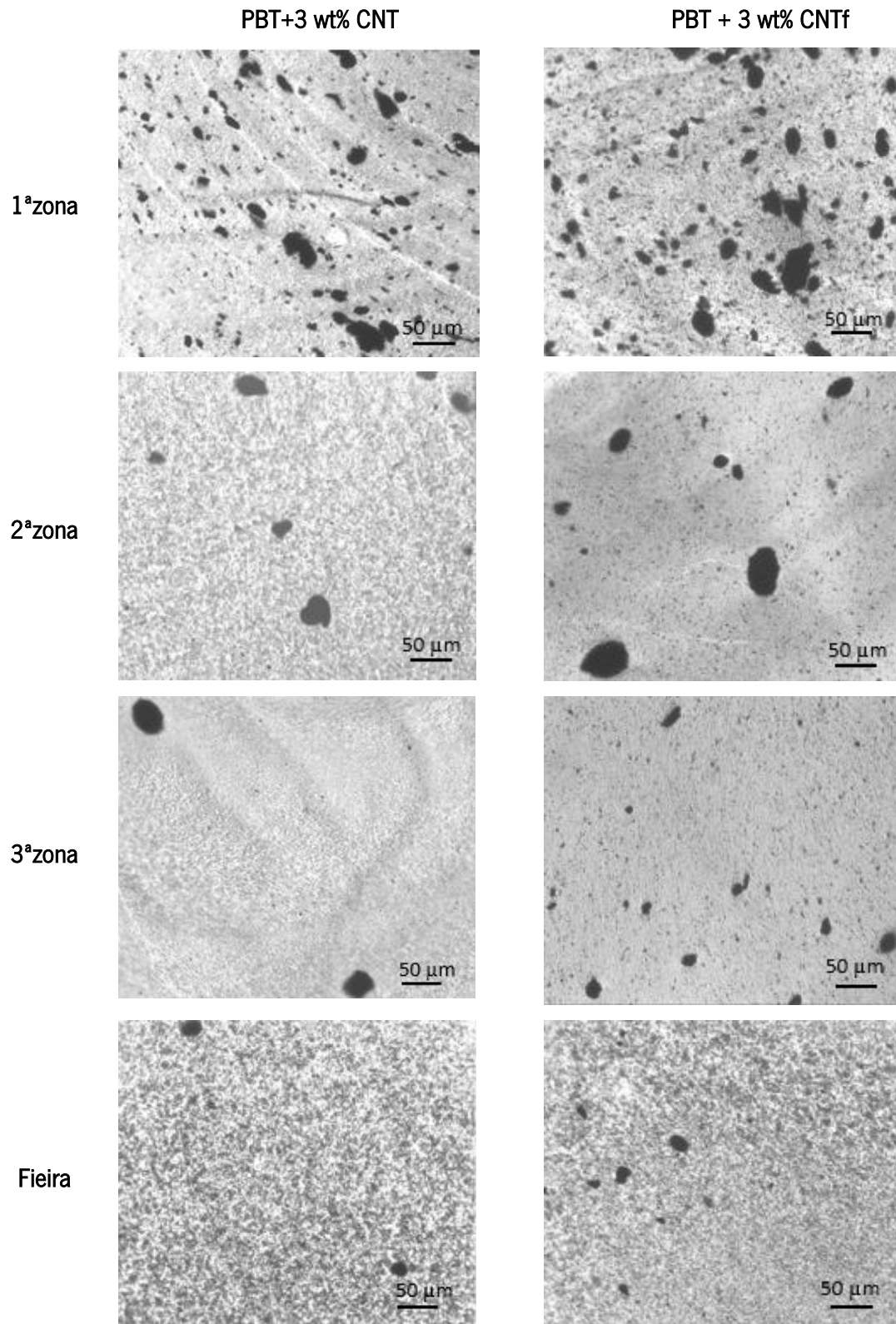


Figura 37. Análise morfológica dos nanocompósitos configuração 2 (ampliação 20 x 2.5)



Na Tabela 22, apresentam-se a fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados por unidade de área (N), área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos aglomerados para cada amostra.

Tabela 22. Fração de área de aglomerados (A_r), número de aglomerados, área média de aglomerados (A_m), áreas máximas registadas para 50% (A_{x50}) e 90% (A_{x90}) dos nanocompósito da configuração 2.

		A_m (μm^2)*	A_r (%)	N (mm^2)	A_{x50} (μm^2)	A_{x90} (μm^2)	
Configuração 2	PBT+ 3 wt% CNT	1ªzona	66,6±0,2	6,20	930	124	1190
		2ªzona	54±0,4	1,43	264	325	981
		3ªzona	198±2	0,28	16	351	584
		Fieira	25,2±0,1	0,86	306	22	346
	PBT+ 3 wt% CNTf	1ªzona	93,4±0,2	9,13	977	254	915
		2ªzona	108,2±0,8	2,15	200	540	1599
		3ªzona	48,6±0,2	1,32	273	143	783
		Fieira	54,1±0,3	1,48	272	252	720

* Área média de aglomerados \pm intervalo de confiança de 95%

Na Tabela 23, assim como nas imagens de microscopia ótica, é possível observar uma nítida evolução da dispersão dos CNT ao longo da extrusora através das amostras retiradas na 1ª zona, 2ª zona, 3ª zona e também após passar na fieira. A variação da fração de área de aglomerados apresenta uma redução ao longo do parafuso, o que demonstra o efeito de dispersão induzido nas zonas de mistura. Observa-se um efeito importante da 1ª para a 2ª zona de mistura. Da 2ª para a 3ª zona de mistura observa-se ainda um efeito de aumento de dispersão que é, no entanto, relativamente pequeno para o nanocompósito com CNT funcionalizados, mas é muito relevante para o nanocompósito com CNT não funcionalizados. Os nanocompósitos tanto com CNT funcionalizados com não funcionalizados mostram alguma tendência para reaglomeração dos CNT após saída do material na fieira. Os valores das áreas médias dos aglomerados apresentam algumas variações, o que não é surpreendente dado que a



população de aglomerados é muito assimétrica, com uma concentração elevada de aglomerados pequenos e uma longa “cauda” de aglomerados de grandes dimensões, mas em pequeno número. Deste modo, pequenas variações na população de aglomerados pode originar variações significativas no valor da área média dos aglomerados (em particular, a presença de um pequeno número de aglomerados de grandes dimensões), como se observa, por exemplo, na 3ª zona do nanocompósito com CNT não funcionalizados. A 3ª zona possui pouco aglomerados mas com dimensões muito elevadas.

A comparação das dimensões dos aglomerados presentes nos nanocompósitos contendo 3 wt% CNT e 3 wt% CNTf, apresenta-se na Figuras 38 e 39, com a representação da distribuição cumulativa da razão das áreas dos aglomerados em função da sua área.

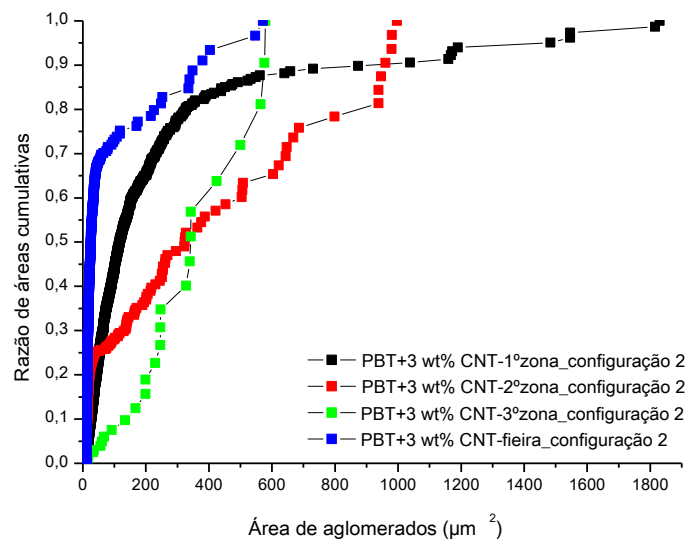


Figura 38. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos da com 3 wt% CNT da configuração 2

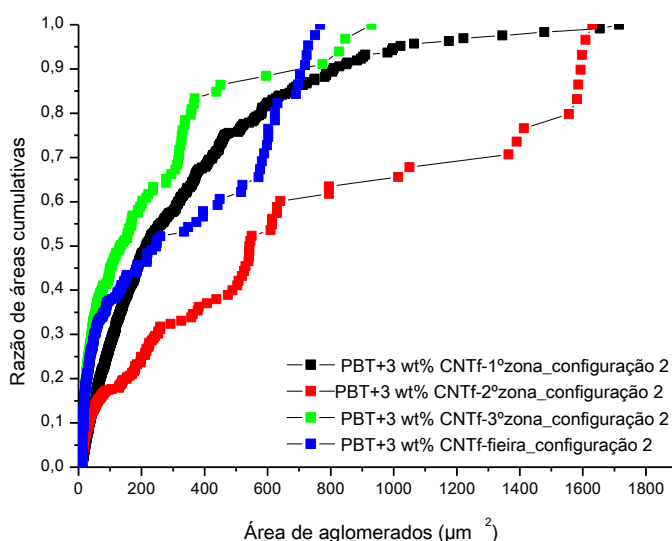


Figura 39. Razão de áreas cumulativas para os nanocompósitos com 3 wt% CNTf da configuração 2

Pela observação da Figura 38, referente à distribuição das áreas dos aglomerados dos nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados, é visível que, ao longo do parafuso se encontram os aglomerados com áreas maiores. A 1ª zona possui uma maior concentração de aglomerados com áreas maiores face às restantes zonas. É possível visualizar também que a 3ª zona possui poucos aglomerados mas com áreas relativamente grandes. Este fenómeno pode estar relacionado com uma possível reaglomeração de CNT no final do parafuso. No que diz respeito ao material extrudido este apresenta uma maior concentração de aglomerados com áreas pequenas, sendo que 50% dos seus aglomerados possuem dimensões iguais ou inferiores a $22 \mu\text{m}^2$, consequência da passagem pelo canal da fieira.

Relativamente à Figura 39, que diz respeito aos nanocompósitos com 3 wt% CNT funcionalizados, pode observar-se maiores áreas para os aglomerados presentes na zonas ao longo do parafuso. A 1ª zona possui um maior número de aglomerados com áreas maiores.

Através da comparação da Figura 38 e 39, é visível que os nanocompósitos com 3 wt% CNT funcionalizados apresentam aglomerados com áreas maiores.



4.2 Propriedades elétricas dos nanocompósitos

A medição da condutividade elétrica foi efetuada para todos os materiais obtidos com a Configuração 1 e com a Configuração 2. A Figura 40 apresenta os valores médios da condutividade elétrica para os nanocompósitos de PBT obtidos com a Configuração 1, e na Figura 41 a média da condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos com a Configuração 2. Os valores de condutividade são também apresentados nas Tabelas 23 e 24, onde se inclui o valor de condutividade da matriz de PBT.

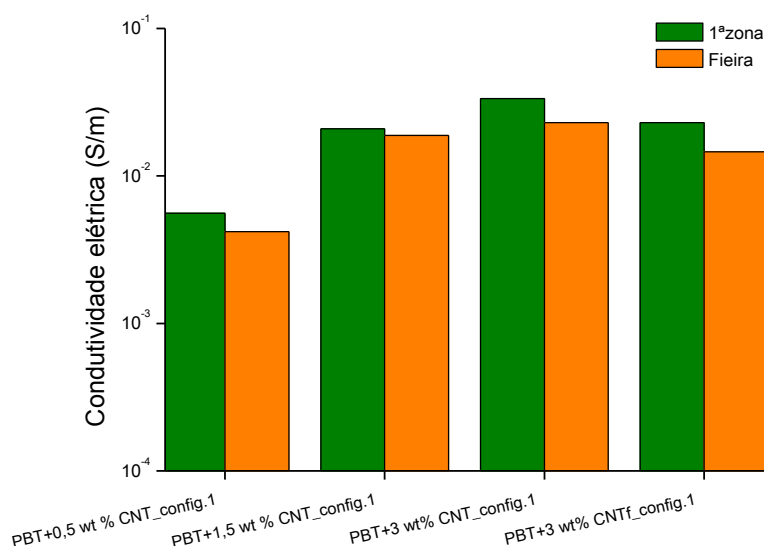


Figura 40. Condutividade elétrica dos nanocompósitos configuração 1

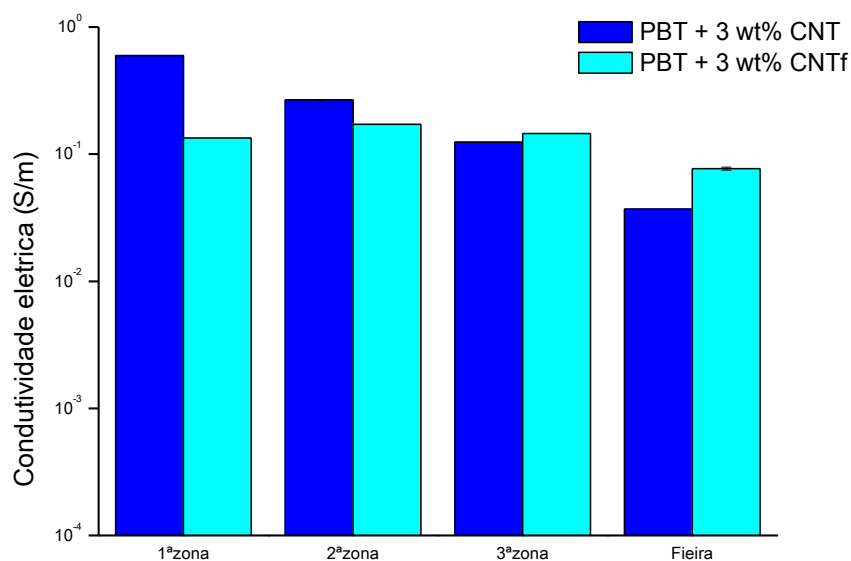


Figura 41. Condutividade elétrica dos nanocompósitos da configuração 2

Tabela 23. Resultados condutividade elétrica dos nanocompósitos da configuração 1

Condutividade elétrica (S/m)- Configuração 1		
PBT + 0,5 wt% CNT	1ª zona	$6 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$
	Feira	4×10^{-3}
PBT + 1,5 wt% CNT	1ª zona	2×10^{-2}
	Feira	2×10^{-2}
PBT + 3 wt% CNT	1ª zona	3×10^{-2}
	Feira	2×10^{-2}
PBT + 3 wt% CNTf	1ª zona	$3 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$
	Feira	2×10^{-2}



Tabela 24. Resultados condutividade elétrica dos nanocompósitos da configuração 2

Condutividade elétrica (S/m)- Configuração 2		
PBT + 3 wt% CNT	1ª zona	6×10^{-1}
	2ª zona	$3 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-3}$
	3ª zona	1×10^{-1}
	Fieira	4×10^{-2}
PBT + 3 wt% CNTf	1ª zona	1×10^{-1}
	2ª zona	2×10^{-1}
	3ª zona	2×10^{-1}
	Fieira	8×10^{-2}

Os resultados apresentados na Figura 40 (Tabela 23) mostram que os compósitos preparados com a Configuração 1 apresentam todos condutividade elétrica elevada, mesmo os que são constituídos apenas por 0.5 wt% CNT. Estes apresentam condutividade um pouco inferior, indicando que a percolação elétrica se observa próximo desta composição. Todas as amostras recolhidas na 1ª zona têm condutividade ligeiramente superior às amostras extrudidas. Embora esta diferença seja insignificante, indica que apesar de apresentarem maiores aglomerados e menor dispersão dos CNT, as amostras recolhidas na 1ª zona são muito condutoras. Observa-se ainda que os compósitos com CNTf apresentam condutividade ligeiramente inferior à dos compósitos com CNT, mas também aqui as diferenças são mínimas, encontrando-se os valores de condutividade todos na mesma ordem de grandeza.

A Figura 41 e Tabela 24 mostram que todos os compósitos preparados com a Configuração 2 apresentam condutividade superior aos preparados com a Configuração 1 (comparando todos os compósitos com composição de 3 wt% de CNT com ou sem funcionalização). A diferença é de cerca de uma ordem de grandeza, e deve estar relacionada com a melhor dispersão dos CNT no compósito. Também para estes compósitos recolhidos ao longo do parafuso se observou redução da condutividade elétrica desde a 1ª zona de recolha até ao extrudido, chegando a uma ordem de grandeza para os compósitos com CNT. Os compósitos com CNTf não apresentam tanta sensibilidade à região do parafuso



em que são recolhidos, e o efeito de diminuição de condutividade verificado no extrudido é muito pequeno em comparação com os compósitos com CNT. Assim, apesar de apresentarem maiores frações de área de aglomerados, os compósitos com CNTf têm ainda propriedades elétricas muito interessantes, comparáveis com as dos nanocompósitos com CNT.

Capitulo V- Conclusões



O principal objetivo deste trabalho era a preparação através de mistura por fusão de nanocompósitos de Polibutileno Tereftalato (PBT) e Nanotubos de Carbono (CNT) com condutividade elétrica assim como o estudo da dispersão dos CNT em PBT, analisando a evolução da dispersão ao longo do processo. Para tal, foram preparados nanocompósitos com 0,5, 1,5, 3 wt% CNT não funcionalizados e 3 wt% CNT funcionalizados, pelo processo de extrusão duplo-fuso. Foram testadas duas configurações de parafuso diferentes na produção de nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados e 3 wt% CNT funcionalizados. Os compósitos preparados foram caracterizados relativamente ao estado de dispersão dos CNT. Foi também avaliada a estabilidade térmica dos nanocompósitos e estudado o efeito dos CNT sobre as características térmicas do PBT. Os resultados permitiram ainda avaliar o efeito da incorporação de CNT funcionalizados com a matriz polimérica. Para além disto, também se procedeu à comparação da evolução da dispersão de CNT com as diferentes configurações do parafuso.

As análises de TGA, realizadas para a avaliação da estabilidade térmica dos nanocompósitos, mostraram que a adição de CNT na matriz polimérica aumentou a temperatura de degradação, indicativo de estabilização da matriz, resultando numa melhoria da estabilidade térmica. A funcionalização proporcionou um aumento da temperatura de degradação, embora não muito acentuado, sendo os nanocompósitos com CNT funcionalizados a possuir uma maior estabilidade térmica.

Relativamente ao estudo sobre o efeito da incorporação de CNT na matriz, observou-se por microscopia ótica de campo claro um aumento do número e das áreas de aglomerados de CNT à medida que se aumenta a incorporação de CNT. A nível de propriedades elétricas, a presença de CNT, mesmo em pequenas percentagens, induziu um aumento da condutividade elétrica levando os nanocompósitos a apresentar características de um material semi-condutor. A análise das propriedades elétricas revelou ainda que o valor mais elevado de condutividade elétrica correspondia aos nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados da Configuração 2. Os resultados mostraram que quanto maior a dispersão dos CNT maiores valores os de condutividade elétrica. Pela análise das curvas de DSC, foi possível constatar que a incorporação de CNT na matriz não alterou significativamente a temperatura de fusão do PBT nos nanocompósitos. No entanto, a introdução destas nanopartículas induziu um aumento significativo da temperatura de transição vítrea. Foi possível verificar ainda que os CNT induziram a cristalização a temperatura superior relativamente ao PBT puro, durante o arrefecimento. Este resultado é consistente com uma elevada eficiência dos CNT como agentes de nucleação para a cristalização do



PBT. Observou-se o aumento do grau de cristalinidade de cerca de 5% com o aumento da carga de CNT, também associado à ocorrência de nucleação por parte dos CNT. A nível de propriedades mecânicas, a adição de CNT produziu um aumento significativo nos nanocompósitos. A presença de CNT na matriz aumentou de uma maneira geral a tensão de rotura, deformação de rotura e módulo de elasticidade em relação ao PBT puro.

A funcionalização dos CNT via ciclo-adição dipolar 1,3 não contribuiu para um aumento sua da dispersão na matriz polimérica. Constatou-se que os nanocompósitos com 3 wt% CNT não funcionalizados produzidos com a Configuração 1 e 2 possuíam um maior número de aglomerados com áreas mais pequenas comparativamente com os nanocompósitos com 3 wt% CNT funcionalizados, indicando assim uma maior dispersão dos CNT. Porém, através da análise dos resultados obtidos por SEM verificou-se que os nanocompósitos extrudidos com 3 wt% CNT não funcionalizados e 3 wt% CNT funcionalizados, obtidos através das duas configurações, possuíam CNT bem dispersos e distribuídos por toda a matriz e ainda uma boa adesão com a mesma. Verificou-se que a funcionalização dos CNT conduziu a um aumento considerável da tensão de rotura e módulo de elasticidade dos nanocompósitos, relativamente ao efeito dos CNT não funcionalizados. A inserção de CNT funcionalizados na matriz demonstrou ter uma grande influência a nível mecânico dado que o objetivo da funcionalização é promover uma melhor interação entre o polímero e o reforço contribuindo assim para o aumento das propriedades mecânicas.

No que concerne à evolução da dispersão de CNT ao longo da extrusora, para Configuração 1, os nanocompósitos recolhidos na 1ª zona mostraram um estado de dispersão dos CNT inferior ao que observou no material extrudido. No que diz respeito à Configuração 2, observou-se a evolução da dispersão dos CNT ao longo da extrusora e após extrusão. A Configuração 2 levou a um aumento da dispersão de CNT relativamente à Configuração 1 devido à presença de um maior número de elementos de mistura (kneading blocks). Estes contribuíram eficazmente para uma mistura mais agressiva. Os nanocompósitos recolhidos das várias zonas ao longo da extrusora, tanto para a Configuração 1 como 2, apresentaram maiores valores de condutividade elétrica, comparativamente com o material extrudido onde foi possível detetar uma melhor dispersão. Aparentemente, para ocorrer condução eficiente de eletrões através dos nanocompósitos, há um tamanho e número de aglomerados mais propício, sendo que o processo de re-aglomeração demonstra ser um processo importante para a criação de uma rede condutora.



Propostas para trabalhos futuros

De maneira a dar continuidade ao trabalho de investigação efetuado, pode sugerir-se as seguintes ideias para trabalhos futuros:

- Otimizar outras condições de processamento por extrusão de modo a produzir nanocompósitos com uma maior dispersão de CNT sobre a matriz;
- Estudar a influência da variação das condições de processamento através de ensaios mecânicos, térmicos e elétricos e relacionar com o nível de dispersão;
- Realizar ensaios de MFI aos nanocompósitos processados uma vez que a introdução de CNT leva a uma mudança na viscosidade e esta pode interferir na dispersão. Seria também interessante proceder á análise das propriedades elétricas e estabelecer uma comparação com o nível de viscosidade/dispersão;
- Realizar ensaios de RAMAN para obter informação sobre o estado de dispersão de CNT na matriz polimérica e correlacionar com os dados obtidos por microscopia ótica de campo claro;
- Caracterizar as propriedades mecânicas em modo dinâmico, e a diferentes temperaturas, por DMA

Referências Bibliográficas



- [1] Wang, J., Carbon-nanotube based on electrochemical biosensors: a review, *Electroanalysis*, v.17. p. 7-14, 2005.
- [2] Bragança, C. F., Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e autoadesão, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- [3] Coelho, C., Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008
- [4] Paiva, L. B., Morales, A. R., Guimarães, T. R., Nanocompósitos na indústria de Polímeros, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [5] Mehl, H., Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono, Nanopartículas de Prata e Poliamida: Síntese e Caracterização, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [6] Araújo, R. G., Pires, N., Nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono: avaliação da resistividade elétrica e efeito do solvente utilizado na obtenção dos nanocompósitos nas propriedades térmicas, *Polímeros*, v. 23, n. 6, p. 839-843, 2013.
- [7] Moniruzzaman, M., Winey, K., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, v. 39, p. 5194-5205, 2006.
- [8] Santos, S., Preparação, caracterização e aplicação de elétrodos compósitos á base de nanotubos de carbono e polímeros, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [9] Harper, C., *Handbook of Plastics and Elastomers*, McGraw-Hill, NewYork, 1975.



- [10] Retirado de <http://www.resinex.pt/tipos-de-polimeros/pbt.html>, 23/05/2015.
- [11] Brydson, J. A., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.
- [12] Coleman, J., Khan, U., Blau, W. J., Gunko, Y., Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon*, v. 44, p. 1624-1652, 2006.
- [13] Antiochia, R., Lavagnini, I., Magno, F., Valentini, F., Palleschi, G., Single-wall carbon nanotube paste electrodes: a comparison with carbon paste, platinum and glassy carbon electrodes via cyclic voltammetric data, *Electroanalysis*, v.16, p. 1451-1458, 2004
- [14] Merkoçi, A., Pumera, M., Lopis, X., Pérez, B., Del Valle, M., Alegret, S., New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 24, n. 9, p. 826-838, 2005.
- [15] Mamalis, A. G., Vogtlander, L. O. G. e Markopoulos, A. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes., *Precision Engineering*, v. 28, p. 16-30. 2004.
- [16] Cunha, A., *Micro-Injecção de NanoCompósitos*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, 2009.
- [17] Yun, Y., Shanov, V., Tu, Y., Subramanion, S., Schulz, J., Growth Mechanism of Long Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays by Water-Assisted Chemical Vapour Deposition, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 47, p. 23920-23925, 2006.
- [18] Antonucci, V.; Hsiao, K.-T.; Advani, S. G. Review of Polymer Composites with Carbon Nanotubes. *Advanced Polymeric Materials: Structure and Properties Relationships*. New York: CRC Press, 2003.



[19] Marcondes, C. G. N, Adição de Nanotubos de Carbono em Concretos de Cimento Portland – Absorção, Permeabilidade, Penetração de Cloretos e Propriedades Mecânicas, Tese de Mestrado, Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2012.

[20] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, C., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and eletrical properties, Progress in Polymer Science, v. 35, p. 357-401, 2010.

[21] Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A., Bernholc, J., Structural flexibility of carbon nanotubes, Jornal of Chemical Physics, v. 104, n. 5, p.2089-2092, 1996.

[22] Schonenberger, C., Bachtold, A., Strunk, C., Salvetat, J. P., Forro, L., Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes, Applied Physics A-Materials Science & Processing, v. 69, n. 3, p. 283-295, 1999.

[23] Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., Zettl, A., Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, Physical Review B, v. 59, n. 4, p. 2514-2516, 1999.

[24] Freitas, M.I, Sustentabilidade de compósitos de Polipropileno e nanofibras de carbon: avaliação do efeito de reprocessamento, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, 2012.

[25] Vilmow, T., Potschke, P., Pegel, S., Haussler, L., Kretzschmar, B., Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix, Polymer , n.49 , p. 3500–3509, 2008.

[26] Pereira, P.U, Efeito da incorporação de nanofibras de carbon nas propriedades de compósitos de policarbonato/fibras de carbono, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, 2008.



[27] Martins, M H., Paoli, M A. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, p. 491–495, 2002.

[28] Ma, P. C., Mo, S. Y., Tang, B. Z., Kim, J., Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites, *Carbon*, v. 48, p. 1824-1834, 2010.

[29] Lui, J., Tang, J., Gooding, J., Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene, *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 12435-12452, 2012.

[30] Vazquez, E., Prato, M., Functionalization of carbon nanotubes for applications in materials science and nanomedicine, *Pure Applied Chemistry*, v. 82, p. 853-861, 2010.

[31] Singh, P., Campidelli, S., Bonifazi, D., Bianco, A., Prato, M., Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes, *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 2214-2230, 2009.

[32] Guldi, D., Martin, N., *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Wiley-VCH, Germany, 2010.

[33] Paiva, M C., Simon, F., Novais, R., Ferreira, T., Proença, P., Wei, X., Besenbacher, F., Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach. *ACS Nano*, v. 4, p. 7379 – 7386, 2010.

[34] Novais, R., Simon, F., Potschke, P., Vilmow, T., Covas, J. A., Paiva, M. C., Poly(lactic acid) Composites with Poly(lactic acid)-Modified Carbon Nanotubes, *Journal of Polymer Science*, v.51, p. 3740-3750, 2013.



[35] Ferreira, A., Lopes, P. E., Paiva, M. C., Pontes, A., J., Dispersion of carbon nanotubes in polyamide 6 for microinjection moulding, *Nanocomposites*, v. 0, p. 1-7, 2015.

[36] Novais, R., Simon, F., Paiva, M. C., Covas, J. A, The influence of carbon nanotube functionalization route on the efficiency of dispersion in polypropylene by twin-screw extrusion, *Composites Part A: Applied Science and manufacturing*, v. 43, n. 12, p, 2012.

[37] Tibbetts, G G., Max, L., Strong, K., Rice, B., A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 1709-1718, 2007.

[38] Tjong, S C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, v. 53, p. 73–197, 2006.

[39] Goren. P., Caracterização térmica, mecânica e ótica de nanocompósitos de PET/TiO₂, Tese Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, 2011.

[40] Gomes, C. F., Efeito da incorporação de partículas inorgânicas na deformabilidade e propriedades finais do Poli (Tereftalato de etileno) para embalagens, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2009.

[41] Matos, C., Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

[42] Novais, R. M., Covas, J. A., Paiva, M. C., The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene, *Compos. Part A*, v. 43, n. 6, p. 833–841, 2012.



[43] Andrews, R., Jacques, D., Minot, M., Rantell, T., Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 287, p.395-403, 2002.

[44] Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., Paul, D. R., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, v. 42, p.9513-22, 2001

[45] Alig, I., Pötschke, P., Lellinger, D., Skipa, T., Pegel, S., Kasaliwal, G. R., Villmow, T., Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts, *Polymer*, v. 53, n. 1, p. 4–28, 2012.

[46] McNally, T., Pötschke, P., Halley, P., Murphy, M., Martin, D., Beld, S., Gerard, P., Brennan, D., Lemoine, P., Quinn, J., Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, v. 46, p. 8222–8232, 2005.

[47] Krause, B., Boldt, R., Haussler, L., Pötschke, P., Ultralow percolation threshold in polyamide 6.6/MWCNT composites, *Composites Science and Technology*, v.114, p.119-125, 2015.

[48] Fangjuan W, Guisheng Y., Synthesis and Properties of Poly(butylene terephthalate)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization and In Situ Compatibilization, , *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, p. 2929-2938, 2010.

[49] Saligheh, O., Forouharshad, M., Arasteh, R., Eslami- Farsani, R., Khajavi, R., Yadollah Roudbari, B., The effect of multi-walled carbon nanotubes on morphology, crystallinity and mechanical properties of PBT/MWCNT composite nanofibers, *Journal of Polymer Researcher*, v. 20, p. 65-71, 2013.

[50] Broza, G., Kwiatkowska, M., Roslaniec, Z., Schulte, K., Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes, *Polymer*, n. 46, p. 5860–5867, 2005



[51] Khalid, S., Soo-Young, P., Multiwalled-carbon Nanotubes/Poly (butylene terephthalate) Nanofibres: Morphological, Mechanical and Thermal Properties, Iranian Polymer Journal, v. 20, n. 10, p. 795-802, 2011.

[52] Potschke, P., Bhattacharyya, A.R., Janke, A., Pegel, S., Melt Mixing as Method to Disperse Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, v. 13, p. 211–224, 2005.

[53] Muller, M. T., Krause, B., Kretzschmar, B., Potschke, P., Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties, Composites Science and Technology, v.71, p.1535-1542, 2011.

[54] Mezghani, K., Farooqui, M., Furquan, S., Atieh, M., Influence of carbon nanotube (CNT) on the mechanical properties of LLDPE/CNT nanocomposite fibers, Materials Letters, v. 65, p. 3633-3635, 2011.

[55] Kumar, S., Doshi, H., Srinivasarao, M., Park, J., Schiraldi, D., Fibers from polypropylene /nano carbon fiber composites, Polymer, v. 43, p. 1701–1703, 2002.

[56] Kim, J. Poly (butylene terephthalate) Nanocomposites Containing Carbon Nanotube, Advances in nanocomposites-synthesis, characterization and industrial applications, Dr. Bureddy Reddy, Croatia, 2011.

[57] Maiti, S., Suin, S., Nilesh, K. Shrivastava, B., Khatua, B., Low Percolation Threshold in Polycarbonate/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites Through Melt Blending with Poly(butylene terephthalate), Journal of Applied Polymer Science, n.130, p.543-553, 2013.

[58] Há, H., Kim, S.C., Effect of molecular weight of polymer matrix on the dispersion of MWNTs in HDPE/MWNT and PC/MWNT composites, Macromolecular Research, v. 18, p. 512-518, 2010.



[59] Hwang, Y., Kim, H. J., Ahn, Y., Lee, J. W., Influence of twin screw extrusion processing condition on the properties of polypropylene-multi-walled carbon nanotube nanocomposites, Korea-Australia Rheology Journal, v. 22, n. 2, p. 141-148, 2010.

[60] Kasaliwal, G.R., Gödel, A., Pötschke, P., Heinrich, G., Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion, Polymer, v.52, n.4, p. 1027-36, 2011.

[61] Socher, R., Krause, B., Müller, M., Boldt, R., Pötschke, P., The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites, Polymer, n. 53, p. 495-504, 2012.

[62] Kasaliwal, G., Pegel, S., Goldel, A., Pötschke, P., Heinrich, G., Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. Polymer, v. 51, p.2708-20, 2010.

[63] Audrey A., Deschampas, D. W., Grijpma, J. F., Poly (ethylene oxide)/ poly (butylene terephthalate) segmented block copolymers: the effect of copolymer composition on physical properties and degradation behavior, Polymer, n. 42, p. 9335-9345, 2001.

[64] Kim, J., Kim, S., High Performance PET/Carbon Nanotube Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications, Nanocomposites - New Trends and Developments, Forzad Ebrahimi, 2012.

[65] Shen, J.; Huang W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M., The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. Composites Science and Technology, v. 67, n. 15-16, p. 3041-3050, 2007.



[66] Ania, F., Broza, G., Mina, M. F., Schulte, K., Roslaniec, Z., Baltá-Calleja, F. J., Micromechanical properties of poly(butylene terephthalate) nanocomposites with single- and multi-walled carbon nanotubes, *Composite Interfaces*, v. 13, n. 1, p. 33–45, 2006.

[67] Prado, A., Kwiatkowska, M., Funari, S., Roslaniec, Z., Broza, G., Schulte, K., Studies on Morphology and Interphase of Poly(butylene terephthalate)/Carbon Nanotubes Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, v. 10, p. 1572-1576, 2010.

[68] Mago, G., Fisher, F., Kalyon, D., Effects of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Shear-Induced Crystallization Behavior of Poly(butylene terephthalate), *Macromolecules*, v. 41, 8103-8113, 2008.

[69] Kwiatkowska, M., Broz, G., Schulte, K., Roslaniec, Z., The in-situ synthesis of polybutylene terephthalate / carbon nanotubes composites, *Reviews on advanced materials science*, v. 12, p. 154-159, 2006.

[70] Schueler, R., Petermann, J., Schulte, K., Wentzel, H-P., Percolation in carbon black filled epoxy resin. *Macromolecular Symposia*, v.104, p.261–268, 1996.


[71] Santos, R. M., Vilaverde, C., Cunha, E., Paiva, M. C., Covas, J. A., Probing dispersion and re-agglomeration phenomena upon melt-mixing of polymer-functionalized grafite nanoplates, *Soft Matter*, DOI: 10.1039/C5SM01366F.

[72] Retirado de <http://trechtransfer.universityofcalifornia.edu/ncd/11340.html>, 25/07/2015.

Anexos



Anexo 1- Fichas técnicas dos materiais utilizados

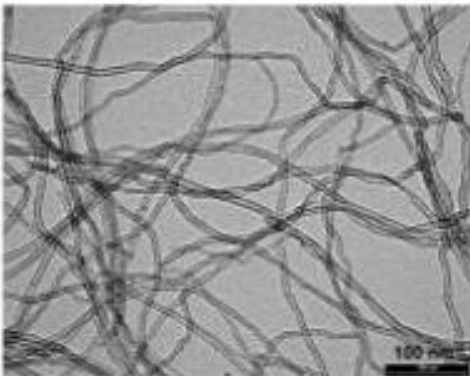


NANO-ENGINEER YOUR FUTURE

Ref: NANOCYL™ NC7000 – 10 March 2009 - V05

NANOCYL™ NC7000 series - Product Datasheet – Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes

General information



NANOCYL™ NC7000 series, thin multi-wall carbon nanotubes, are produced via the catalytic carbon vapor deposition (CCVD) process.

A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings.

NC7000 is available in powder form in quantities starting at 2 kg to multi-tons.

Pre-dispersed forms are also available (PLASTICYL™, EPOCYL™, AQUACYL™).

Characterization NC7000

PROPERTY	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average Diameter	nanometers	9.5	TEM
Average Length	microns	1.5	TEM
Carbon Purity	%	90	TGA
Metal Oxide	%	10	TGA
Amorphous Carbon	-	*	HRTEM
Surface Area	m ² /g	250-300	BET

* Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

• Further information is available upon request

The information contained on this datasheet is believed to be reliable—yet Nanocyl makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing herein is to be taken as a license to operate under or infringe any patent. While this information is accurate at the time of publication, please contact Nanocyl or check <http://www.nanocyl.com> for the most up-to-date information.

Nanocyl S.A.
Rue de l'Esser 4 Tel: +32 71 750 380
B-1040 Saintreville Fax: +32 71 750 390
BELGIUM sales@nanocyl.com

US contact
info-usa@nanocyl.com

www.nanocyl.com

Figura 42. Ficha técnica MWCNT



Anexo 2- Imagens obtidas por SEM

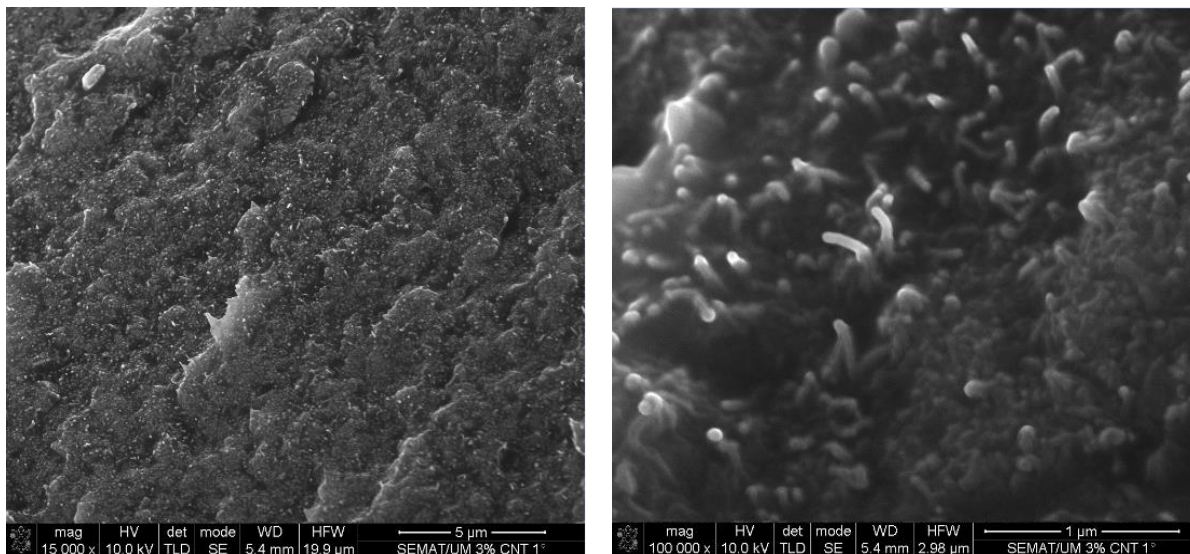


Figura 43. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNT da configuração 1

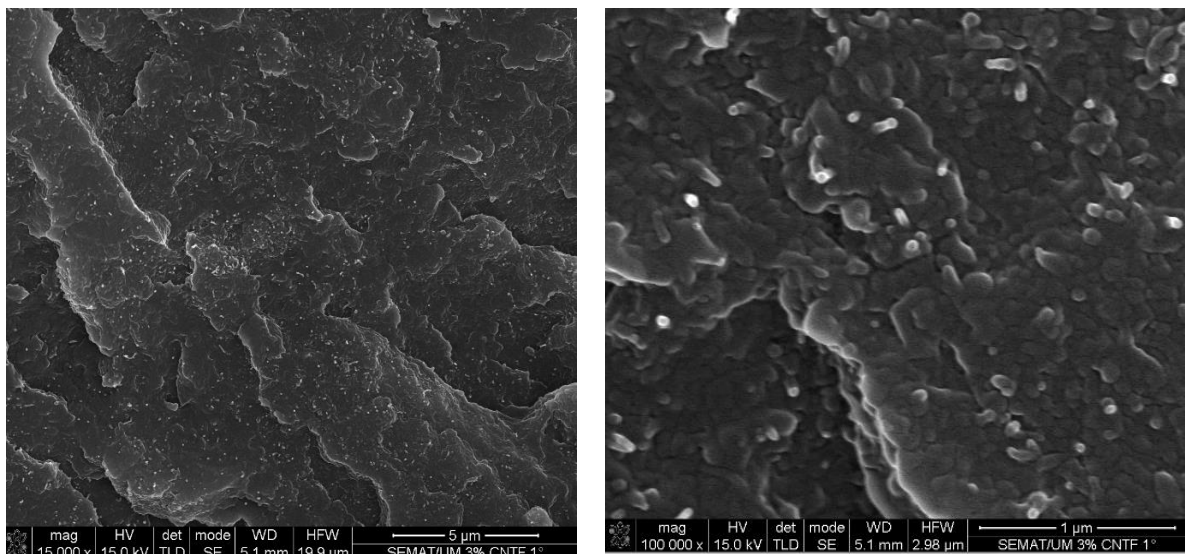


Figura 44. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da fieira com 3 wt% CNTf da configuração 1

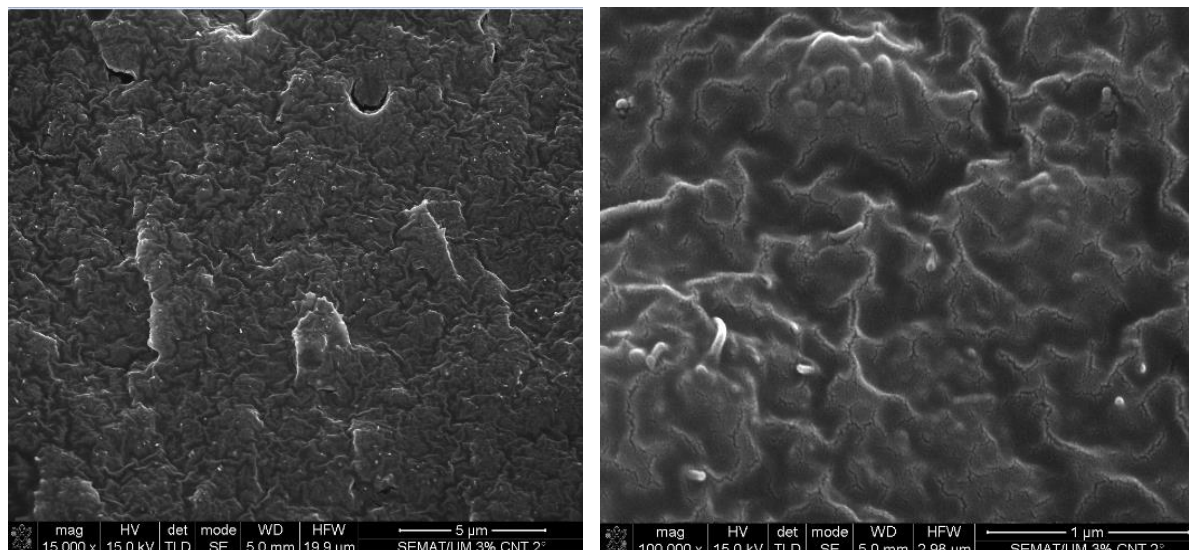


Figura 45. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da feira com 3 wt% CNT da configuração 2

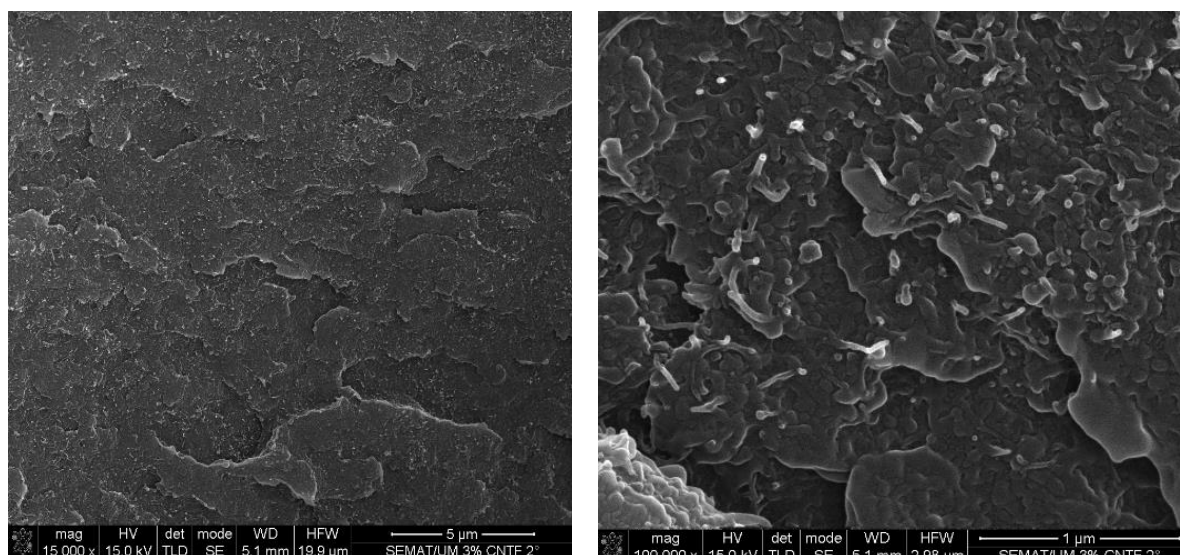
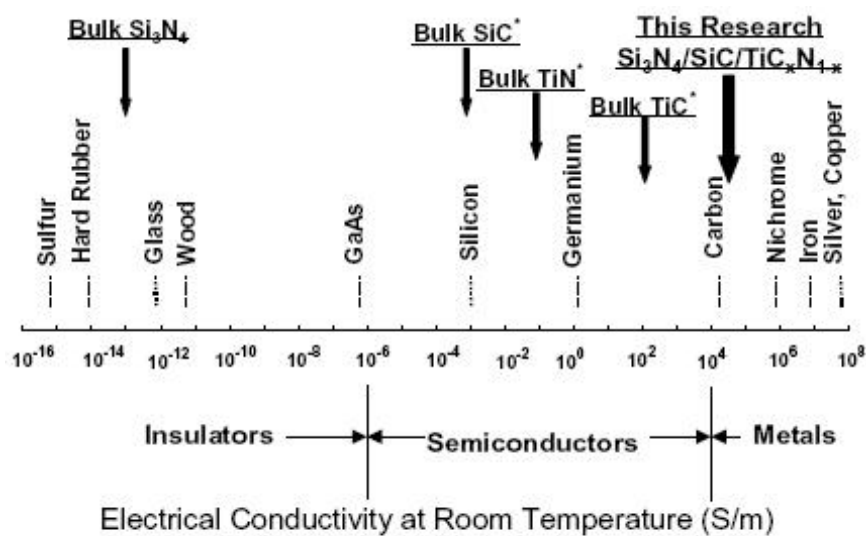


Figura 46. Imagens obtidas por SEM dos nanocompósitos da feira com 3 wt% CNTf da configuração 2



Anexo 3: Classificação dos materiais quanto às suas propriedades elétricas



* CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press LLC.

Figura 47. Tabela classificativa dos materiais quanto às suas propriedades elétricas